

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. FOERSTER-Dresden, F. A. GOOCH-New Haven, Connecticut (U. S. A.), F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

**G. Tammann**  
Göttingen

und

**Wilhelm Biltz**  
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.—

Porto: Inland Rm. —.60, Ausland Rm. —.80

Ausgegeben am 30. Mai 1930

## Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
WALTER HIEBER und GEORG BADER-Heidelberg: Über Metallcarbonyle. VI. Neuartige Kohlenoxydverbindungen von Eisenhalogeniden und ihre chemische Charakterisierung. Mit einer Figur im Text. (27. März 1930.)	193
WALTER HIEBER, KARL RIES und GEORG BADER-Heidelberg: Über Metallcarbonyle. VII. Über die Raumbeanspruchung des Kohlenoxyds in seinen Metallsalz-Verbindungen und in den Metallcarbonylen. (27. März 1930.)	215
G. TAMMANN und A. ROHMANN-Göttingen: Zur Additivität der spezifischen Wärmen kristallisierter Verbindungen. Mit 3 Figuren im Text. (26. März 1930.)	227
KARL MEISEL-Hannover: Die Kristallstruktur des Niob. (23. März 1930.)	237
ROBERT HÖLTJE-Freiberg: Über Anlagerungsverbindungen des Phosphorwasserstoffs. 1. Mitteilung. Mit 9 Figuren im Text. (7. April 1930)	241
OTTO RUFF und WALTER MENZEL-Breslau: Das Sauerstofffluorid $\text{OF}_2$ . Mit 3 Figuren im Text. (24. März 1930.)	257
OTTO RUFF und KLAUS CLÜSIUS-Breslau: Die Schmelztemperaturen des Sauerstoff-2-fluorids und Stickstoff-3-fluorids. Mit 2 Figuren im Text. (24. März 1930.)	267
OTTO RUFF und HERBERT KRUG-Breslau: Über ein neues Chlorfluorid- $\text{ClF}_3$ . Mit einer Figur im Text. (28. März 1930)	270
M. BELENKY und W. P. JUSE-Baku: Zur Photochemie des Silbernitrits. Mit 2 Figuren im Text. (19. Oktober 1930.)	277
R. WEINLAND und J. LINDNER-Würzburg: Über Verbindungen mit Trichromi-hexapropionato-(formiato)-fluoro-Komplexen. (9. April 1930.)	285
MASUMI CHIKASCHIGE und DENZO UNO-Kioto (Japan): Die Beziehungen zwischen der Farbe und dem Feingefüge der Legierungen. IV. Eisen-Kohlenstoff-Legierungen. Mit 13 Figuren im Text. (6. Februar 1930.)	303
W. KRINGS und J. KEMPKENS-Aachen: Über die Löslichkeit des Sauerstoffs im festen Eisen. II. Mit einer Figur im Text. (26. März 1930.)	313

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten  
werden im nächsten Heft bekanntgegeben.

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge ihres Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.



## Über Metallcarbonyle. VI.<sup>1)</sup>

### Neuartige Kohlenoxydverbindungen von Eisenhalogeniden und ihre chemische Charakterisierung

VON WALTER HIEBER UND GEORG BADER

Mit einer Figur im Text

#### Einleitung

Die Schwermetalle, von denen mehr oder weniger stabile Salzverbindungen mit Kohlenoxyd existieren, bilden nach den Untersuchungen von W. MANCHOT<sup>2)</sup> und Mitarbeitern eine zusammenhängende Gruppe im periodischen System (Tabelle 1). Die betreffenden Elemente liegen hierbei ausschließlich in ihrer zweiwertigen Oxydationsstufe vor, mit Ausnahme derer der Kupfergruppe, die nur in ihrer einwertigen Form Salzverbindungen mit Kohlenoxyd geben und denen sich hierin bemerkenswerterweise auch das Nickel mit der Verbindung  $[\text{Ni}(\text{CN})_3(\text{CO})]\text{K}_2$  anschließt. Die bekannten Metallcarbonyle, die sich nur von den Elementen der Chrom- und Eisengruppe (i. e. S.) und vom Ruthenium ableiten, lassen sich wie die Übersicht (vgl. S. 194) zeigt, streng in zwei Klassen teilen; die sich in Eigenschaften und Konstitution ähnlich unterscheiden wie häufig niedrigere und höhere Halogenide (Tabelle 1).

Die Zahl der Kohlenoxyd-Moleküle, die sich maximal mit einem Metallatom verbinden, sowie die Flüchtigkeit der Metallcarbonyle der ersten Klasse läßt sich mit einer edelgasähnlichen Elektronenkonfiguration, speziell der des Kryptons, in Beziehung bringen<sup>3)</sup>.

Besonders sei noch hervorgehoben, daß die Affinitätsabsättigung des Kohlenoxyds in diesen Verbindungen zwischen dem Metall- und Kohlenstoffatom erfolgt. Dies wird nicht nur durch die ungesättigte Natur des Kohlenstoffs im Kohlenoxyd und einer bevorzugten Affinität der Metalle der Eisengruppe zu Kohlenstoff

<sup>1)</sup> V. Mitteilung, W. HIEBER, F. SONNEKALB u. E. BECKER, Ber. D. Chem. Ges. **63** (1930), 973.

<sup>2)</sup> W. MANCHOT u. H. GALL, Ber. **59** (1926), 1060.

<sup>3)</sup> J. LANGMUIR, Amer. Journ. Science **52** (1921), 65; N. V. SIDGWICK, The Electronic Theory of Valency, Oxford 1927, S. 216; W. HIEBER u. F. SONNEKALB, Ber. D. Chem. Ges. **61** (1928), 558.

nahegelegt, sondern experimentell durch die Existenz von Salzverbindungen der betreffenden Metalle mit Carbylaminen sowie Äthylen-Kohlenwasserstoffen<sup>1)</sup> und Benzol erwiesen.

Tabelle 1

1. Metall-Kohlenoxyd-Salze („gemischte Carbonyle“) bilden die Elemente:

Fe (II)	Co (II)	Ni (I)	Cu (I)	
Ru (II)	Rh (II)	Pd (II)	Ag (I)	
Os (II)	Jr (II)	Pt (II)	Au (I)	Hg (II)

2. Metallcarbonyle:

I. Monomolekulare, flüchtige Carbonyle, sehr löslich in indifferenten organischen Mitteln:

Cr(CO) <sub>6</sub> <sup>2)</sup> Mo(CO) <sub>6</sub> <sup>3)</sup> W(CO) <sub>6</sub> <sup>4)</sup> farblose Kristalle, sehr leicht sublimierend	Fe(CO) <sub>5</sub> bernsteingelbe Flüssigkeit Schmp. -20°; Sdp. 103°	Ni(CO) <sub>4</sub> farblos, flüssig Schmp. -25°; Sdp. 43°
---	---	--

II. Bi- oder höher molekulare, nur schwer oder nicht flüchtige Carbonyle, wenig oder nicht löslich in indifferenten organischen Mitteln:

Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub> goldgelb, hexagonal, zersetzt bei 100°	[Fe(CO) <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> <sup>5)</sup> tiefgrün, tetragonal, zersetzt bei 140°	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> orange Schmp. 51° zersetzt bei 52°	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> schwarz zersetzt bei 60°	Ru(CO) <sub>2</sub> braun amorph
--	---	--	---	--

Über Kohlenoxyd-haltige Eisensalze  
Frühere Arbeiten

Einfach zusammengesetzte, kohlenoxydhaltige Eisensalze sind, abgesehen vom Kohlenoxyd-Ferrocyanat<sup>6)</sup>, [(NC)<sub>5</sub>Fe<sup>II</sup>(CO)]Na<sub>3</sub>, nicht bekannt. Dies ist um so auffallender, als das Eisen sonst zahlreiche Carbonylverbindungen bildet. Ihre Existenz und ihr Verhalten ist außerdem im Hinblick auf die große Bedeutung des Kohlenoxydhämoglobins und einiger anderer, sehr kompliziert zusammengesetzter organischer Eisenverbindungen (z. B. Eisen-Cystein), die besondere Tendenz zur Bindung von Kohlenoxyd in oft beweglichen, durch Licht beeinflussten Gleichgewichtsreaktionen be-

<sup>1)</sup> Zusammenstellung bei P. PFEIFFER, Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl., Stuttgart 1927, S. 204.

<sup>2)</sup> A. JOB u. A. CASSAL, Compt. rend. Acad. Sciences 183 (1926), 58, 392.

<sup>3)</sup> Die von L. MOND u. E. WALLIS, Journ. Chem. Soc. London 121 (1922), 29 gefundene Zusammensetzung Mo(CO)<sub>5-6</sub> ist vielleicht doch auf Verunreinigungen durch Spuren metallischen Mo zurückzuführen.

<sup>4)</sup> A. JOB u. J. ROUVILLOIS, Compt. rend. Acad. Sciences 187 (1928), 564.

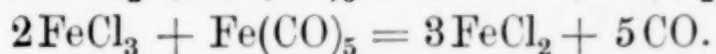
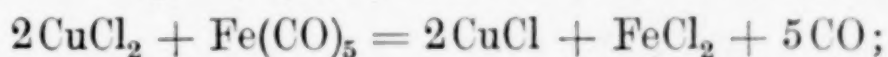
<sup>5)</sup> Die Molekulargröße des Tetracarbonyls ist durch Gefrierpunktniedrigung in Pentacarbonyl als Lösungsmittel festgestellt worden, VIII. Mitteilung über Metallcarbonyle, im Druck, Ber. 63 (1930).

<sup>6)</sup> W. MANCHOT u. P. WORINGER, Ber. 45 (1912), 2869; 46 (1913), 3514.



sitzen<sup>1)</sup>, von Interesse. Im folgenden wird zunächst ein Weg gezeigt, um zu Kohlenoxydverbindungen von Eisen(II)-Halogeniden zu gelangen.

Im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen über Derivate des Eisenpentacarbonyls<sup>2)</sup>, in denen das Kohlenoxyd durch Amine wie Pyridin, Äthylendiamin oder Ammoniak mehr oder weniger weitgehend ersetzt ist, wurde die direkte Einwirkung von Halogenen auf das Eisenpentacarbonyl bearbeitet. Den Anlaß hierzu gaben verschiedene Beobachtungen über die halogenentziehende Wirkung des Eisencarbonyls<sup>3)</sup>. So reagiert z. B. Tetrachlorkohlenstoff sehr lebhaft mit Pentacarbonyl<sup>4)</sup>, unter Entwicklung von Kohlenoxyd und Phosgen neben etwas Hexachloräthan, während das Eisen in Eisen(II)-Chlorid übergeht. Ähnlich wirken unter gewöhnlich völliger Kohlenoxydabgabe und Bildung von Eisen(II)-Salz Metallhalogenide wie Kupfer(II)-<sup>5)</sup> und Eisen(III)-Chlorid ein, z. B.



Besondere Beachtung verdienen ferner die von H. HOCK und H. STUHLMANN<sup>6)</sup> untersuchten Reaktionen von Quecksilbersalzen mit Eisenpentacarbonyl, bei denen außer Anlagerungsverbindungen und Substitutionsprodukten,  $\text{Fe}(\text{CO})_5 \cdot \text{HgCl}_2$  bzw.  $\text{FeCO}_4 \cdot \text{Hg}_2\text{X}_2$ , auch eine halogenfreie Kohlenoxydverbindung, das Eisentetracarbonyl-Quecksilber,  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}$ , erhalten wurde.

#### 1. Darstellung, Konstitution und Stabilitätsverhältnisse der Eisentetracarbonylhalogenide

Die Reaktion des Eisenpentacarbonyls mit Halogenen führte zu einem überraschenden Ergebnis. Es entstehen hierbei Substanzen, die — wenigstens formal — als „Derivate des Eisenpentacarbonyls“, in denen 1 Mol Kohlenoxyd durch 1 Mol Halogen vertreten ist, d. h. als Tetracarbonyl-Eisen(II)-Halogenide, betrachtet werden können<sup>7)</sup>:



<sup>1)</sup> O. WARBURG, Biochem. Zeitschr. 177 (1926), 471; Die Naturwiss. 16 (1928), 856.

<sup>2)</sup> W. HIEBER u. F. SONNEKALB, Ber. 61 (1928), 558, 2421; 63 (1930), 973.

<sup>3)</sup> Vgl. die bei W. HIEBER u. G. BADER, Ber. 61, S. 1717, Anm. 3 zitierte Literatur.

<sup>4)</sup> A. MITTASCH, Z. angew. Chem. 41 (1928), 827.

<sup>5)</sup> H. HOCK u. H. STUHLMANN, Ber. 62 (1929), 434.

<sup>6)</sup> H. HOCK u. H. STUHLMANN, Ber. 61 (1928), 2097; 62 (1929), 431, 2690.

<sup>7)</sup> W. HIEBER u. G. BADER, Ber. D. Chem. Ges. 61 (1928), 1717, II. Mitteil. über Eisencarbonyl usw.

Die Verbindungen entstehen bei einigermaßen beobachtetem Feuchtigkeitsausschluß stets leicht, selbst wenn das Halogen — gelöst in indifferenten Mitteln — in großem Überschuß zugegen ist. Gleichzeitig wird nur 1 Mol CO frei:



Dagegen gelingt es nicht, die Substanzen aus ihren Komponenten, Eisen(II)-Halogenid und Kohlenoxyd, zu erhalten, im Unterschied von den zahlreichen, namentlich von W. MANCHOT untersuchten Metallsalzverbindungen des Kohlenoxyds<sup>1)</sup>.

Die Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung der Lösungen des Bromids und Jodids in indifferenten Mitteln ergeben stets das normale Molekulargewicht. Dies läßt auf direkte Bindung des Eisens mit dem Halogen, entsprechend  $[\text{Fe(CO)}_4\text{X}_2]$ , schließen, wofür übrigens bereits auch die Farbe der Substanzen spricht, die sich in der Reihe Chlorid  $\rightarrow$  Bromid  $\rightarrow$  Jodid von rein gelb bis tief dunkelbraunviolett vertieft.

In derselben Reihenfolge nimmt auch die Stabilität der Verbindungen zu: das Chlorid ist sehr labil und gibt bereits oberhalb  $+10^\circ$  unter Zerfall in Eisen(II)-Chlorid sein Kohlenoxyd ab; bei tiefen Temperaturen ist es beständig. Das Bromid und Jodid sind dagegen auch unter gewöhnlichen Bedingungen durchaus haltbar und zerfallen (bei Atmosphärendruck) entsprechend erst je oberhalb  $+55^\circ$  bzw.  $+75^\circ$ . Die Geschwindigkeit der Kohlenoxydabgabe oberhalb der angegebenen Temperaturen ist in allen Fällen anfangs relativ groß, nimmt aber bald sehr rasch ab. Es ist stets möglich, das CO in diesen Verbindungen direkt durch thermische Zersetzung quantitativ zu bestimmen.

Besonders auffallend ist der Einfluß des Lichtes, das wie bei anderen kohlenoxydhaltigen Eisenverbindungen lebhaft zersetzt<sup>2)</sup>. Unter vergleichbaren Bedingungen ist der Zerfall beim Chlorid am raschesten und in kurzer Zeit völlig beendet; das Jodid besitzt eine noch wesentlich geringere Zersetzungsgeschwindigkeit als das Bromid. Endprodukte des Zerfalls sind die betreffenden Eisen(II)-Halogenide, die auf diesem Wege leicht und in großer Reinheit zu erhalten sind.

<sup>1)</sup> Vgl. Einleitung. — Ähnliche Verhältnisse liegen beim Chrom- und Wolfram-hexacarbonyl,  $\text{Cr(CO)}_6$ ,  $\text{W(CO)}_6$  vor, die nicht aus Metall und CO entstehen; vgl. A. JOB u. A. CASSAL, *Compt. rend. Acad. Sciences* **183** (1926), 58, 392; **187** (1928), 564.

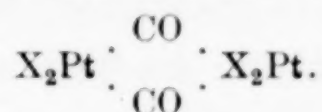
<sup>2)</sup> O. WARBURG, *Anm. I*, S. 195. — Nähere Angaben über den photochemischen Zerfall der  $\text{Fe(CO)}_4\text{X}_2$  vgl. l. c.



Die Abnahme der Stabilität in der Reihe Jodid  $\rightarrow$  Bromid  $\rightarrow$  Chlorid ist bemerkenswert; bei Komplexen mit direkter Bindung des Halogens an Metall steigt bekanntlich die Haftfestigkeit der Neutralteile in dieser Richtung<sup>1)</sup>. Indessen ist die Bindung des Kohlenoxyds an Metall mit der „Nebenvalenzbindung“ von Ammoniak, Wasser und anderen Neutralteilen an Zentralatome bzw. Ionen, sofern dieselbe rein dipolartig erfolgt, nicht ohne weiteres vergleichbar; das Kohlenoxyd besitzt vielmehr in chemischer Hinsicht eher den Charakter eines Halogens (wie etwa das Cyan) und dies führt zu der Anschauung, daß infolge sehr starker Polarisierung eine Art Atombindung zwischen Metall und CO vorliegt (S. 206).

Die Annahme, daß es sich um „metastabile“ Verbindungen handle, hat sich nicht bestätigt<sup>2)</sup>. Auf calorimetrischem Wege konnte festgestellt werden, daß die Bildungswärmen der Eisentetracarbonylhalogenide aus ihren Komponenten,  $\text{FeX}_2 + 4\text{CO}$ , positiv sind und mit 17,86 bzw. 28,04 und  $>30$  Cal pro Mol vom Chlorid über Bromid zum Jodid erheblich ansteigen.

Auch bei den überaus beständigen, von älteren Autoren<sup>3)</sup> untersuchten Monocarbonyl-Platin(II)-Halogeniden,  $\text{PtX}_2 \cdot \text{CO}$ , nimmt die Stabilität und Farbe in der Reihe Chlorid  $\rightarrow$  Bromid  $\rightarrow$  Jodid erheblich zu, und zwar gilt diese Abstufung in der Beständigkeit besonders auch für das chemische Verhalten. Hier liegen fraglos „Anlagerungsverbindungen“ mit direkter Metall-Halogen-Bindung vor, denen außerdem bimolekulare Konstitution<sup>4)</sup> mit koordinativ vierwertigem Platin zuzuschreiben ist:



Es besteht also auch hier kein Anlaß, aus dem Gang der Beständigkeit der Eisentetracarbonylhalogenide — entgegen ihrer Farbabstufung usw. — zu folgern, daß dieselben Einlagerungsverbindungen mit jonogen gebundenem Halogen darstellen<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> So besonders bei Ammoniakaten, „Molekülammoniakate“ nach W. BILTZ, Z. anorg. Chem. **130** (1923), 110.

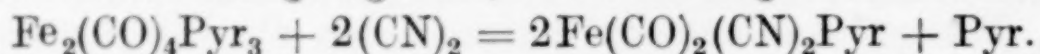
<sup>2)</sup> W. HIEBER u. G. BADER, Ber. **61** (1928), 1718.

<sup>3)</sup> P. SCHÜTZENBERGER, Compt. rend. **70** (1870), 1134, 1287; F. MYLIUS u. F. FÖRSTER, Ber. **24** (1891), 2427.

<sup>4)</sup> Wie bei  $\text{PtCl}_2 \cdot \text{PCl}_3$  und  $\text{PtCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4$ ; vgl. die bei R. WEINLAND, Komplexverbindungen 2. Aufl., Stuttgart 1924, S. 417ff. zitierte Literatur.

<sup>5)</sup> Die diesbezügliche Ansicht bei F. EPHRAIM, „Anorg. Chemie“, Dresden 1929 (4. Aufl. S. 676) läßt sich in diesen Fällen wohl nicht aufrecht erhalten.

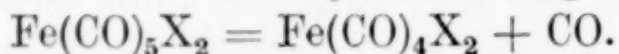
Eine weitere Stabilitätserhöhung macht sich geltend, wenn man zum Eisen(II)-dicarbonylcyanid (mit 1 Mol Pyridin) übergeht<sup>1)</sup>. Dieses entsteht bei der Einwirkung von Cyangas auf das Dieisen-tripyridin-tetracarbonyl, das in die Reihe der reinen Koordinations-Verbindungen gehört, im Sinne folgender Gleichung:



Die Verbindung ist durch so große Beständigkeit ausgezeichnet, daß sie erst oberhalb 100° merklich zerfällt und bei gewöhnlicher Temperatur auch durch chemische Reagentien wie Säuren, Kaliumcyanid oder Pyridin nicht zersetzt wird.

## II. Die Eisenpentacarbonyl-halogenide

Die Tetracarbonyl-Eisen(II)-Halogenide sind selbst bereits Zerfallsprodukte kohlenoxydreicherer Verbindungen, die bei genügend tiefen Temperaturen, aus den Komponenten, Eisenpentacarbonyl und Halogen, entstehen, und so rein formal Anlagerungsprodukte von 1 Mol Halogen an 1 Mol Eisenpentacarbonyl darstellen:  $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{X}_2$ . Sie enthalten aber, wie die Tetraprodukte, bereits normal zweiwertiges Eisen. Diese Pentacarbonylhalogenide gehen bei Temperaturerhöhung spontan unter Abgabe von 1 Mol Kohlenoxyd in die entsprechenden Tetracarbonylverbindungen über:



Der Zerfall tritt auch hier am leichtesten beim Chlorid ein, nämlich bei Atmosphärendruck oberhalb -35°, beim Bromid und Jodid je von etwa -10° und 0° an. Auch die Farbe der Pentacarbonylhalogenide vertieft sich in der Reihe Chlorid → Bromid → Jodid von schwach gelb bis braunrot; die Verbindungen sind aber erheblich weniger intensiv gefärbt als die analogen Tetracarbonylhalogenide.

## III. Chemisches Verhalten der Eisentetracarbonyl-halogenide

### 1. Verhalten der Verbindungen gegen Wasser und organische Substanzen, insbesondere Amine

Die Eisen(II)-tetracarbonylhalogenide sind im allgemeinen ziemlich empfindlich gegen stickstoff- und sauerstoffhaltige Agentien. Besondere Beobachtung verdient das Verhalten gegen Wasser, das unter Kohlenoxydentwicklung und Bildung einer Ferrosalzlösung zersetzt:

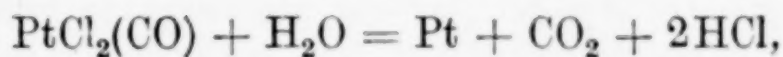


<sup>1)</sup> Obwohl das Cyan sonst häufig eine Mittelstellung zwischen Brom und Jod einnimmt [L. BIRCKENBACH, Ber. 58 (1925), 786, 2377], ist hier die Reihenfolge Brom → Jod → Cyan. — W. HIEBER u. F. SONNEKALB, Ber. 63 (1930), 976.



Hiernach läßt sich das Kohlenoxyd in diesen Verbindungen quantitativ bestimmen. Beim Bromid erfolgt diese Zersetzung fast augenblicklich, beim Jodid bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam, auch wenn man durch Zusatz von wenig Alkohol für die Benetzung der Substanz gesorgt hat.

Die Zersetzung der Kohlenoxydverbindungen der Eisenhalogenide durch Wasser erfolgt somit ohne Oxydation des Kohlenoxyds, im Gegensatz zu derjenigen der Kohlenoxydverbindungen der Platinmetalle<sup>1)</sup>:



denn eine Abscheidung des unedlen Eisens ist unter solchen Bedingungen nicht denkbar. Bildung von Kohlendioxyd tritt vielmehr bei den Eisencarbonylen, wie später in anderem Zusammenhang gezeigt wird, erst ein, wenn intermediär Eisen(II)-peroxyd entsteht, das den Sauerstoff auf das Kohlenoxyd überträgt und dann gewöhnlich selbst als Eisen(III)-oxyd aus dem Oxydationsprozeß hervorgeht. Es läßt sich voraussehen, daß in vorliegendem Fall viel mehr Kohlenoxyd pro Metall gebunden wird, als der nachfolgenden Oxydation des Kohlenoxyds entspricht.

Ähnlich wie Wasser wirken, wenngleich in verschieden energischer Weise, Ammoniak, Amine, Alkohole, organische Carbonylverbindungen wie Ester, Ketone, Aldehyde. Häufig verhalten sich Mittel, die die Chlor- und Bromverbindung heftig zersetzen, gegenüber dem Jodid völlig indifferent, z. B. Aceton. Auffallend ist ferner die Beständigkeit der Eisessiglösungen sämtlicher Tetracarbonyl-Eisen(II)-Halogenide, die sich so für manche Untersuchungen gut eignen.

Besonderes Interesse beanspruchen die Reaktionen der Jodverbindung mit Aminen. Die Stabilitätsunterschiede der Tetracarbonylhalogenide treten bei diesen Umsetzungen sehr stark hervor. Während so das Bromid und Chlorid bereits bei Einwirkung von 2 Mol Pyridin sämtliches Kohlenoxyd verlieren, wobei bei der Bromverbindung nur momentan Grünfärbung auftritt, läßt sich beim Jodid, solange nicht mehr als 3 Mol Pyridin zugegen sind, leicht das tiefgrüne Dicarbonyl-dipyridin-Ferrojodid,  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Pyr})_2\text{J}_2$ , isolieren. Dieses gibt seinerseits bereits im zerstreuten Tageslicht unter Bildung der dunkelbraunen Monocarbonylverbindung,  $\text{Fe}(\text{CO})(\text{Pyr})_2\text{J}_2$ , 1 Mol Kohlenoxyd ab.

Auf die erhebliche Beständigkeit der Monopyridinverbindung des Dicarbonyl-Eisen(II)-cyanids wurde bereits oben hingewiesen.

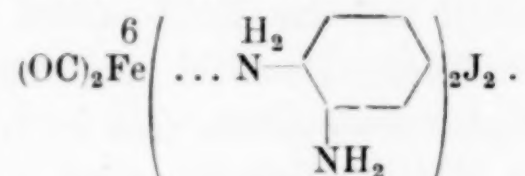
<sup>1)</sup> W. MANCHOT u. J. KÖNIG, Ber. 59 (1926), 885.

Die Stabilität nimmt somit in der folgenden Reihe der gemischten Pyridin-carbonyl-salze erheblich zu.

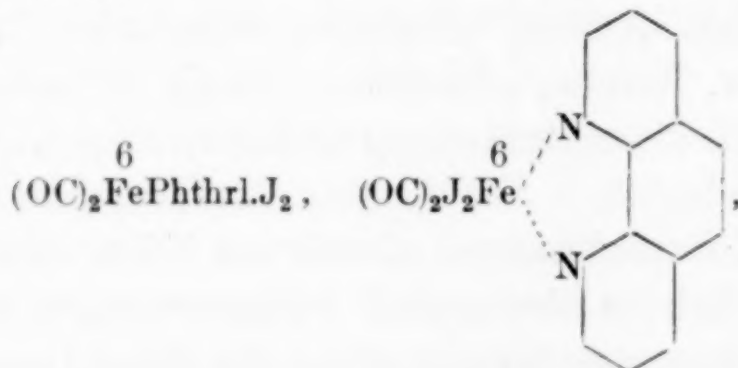
Tabelle 2

$\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}_2(\text{Pyr})_2$ sehr labil	$\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}_2\text{Pyr}_2$ bei gewöhnl. Temp. beständig	$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CN})_2\text{Pyr}$ sehr stabil
Selbstzersetzung bei 0° u. nicht faßbar grün	durch Pyridin sofort zersetzt tiefgrün lichtempfindlich	auch durch Pyr erst oberhalb 100° zersetzt schwarz-grün unempfindlich am Sonnenlicht

Ähnlich wie Pyridin wirken auch andere Amine. So wurde mit o-Phenylendiamin eine analog zusammengesetzte grüne Verbindung erhalten, in der dieses Diamin — wie häufig in Komplexen<sup>1)</sup> — nur koordinativ einwertig fungiert:



Mit o-Phenanthrolin bildet sich entsprechend eine Di-carbonylverbindung:



bei der sich der besondere Charakter dieses cyclisch gebundenen Amins in der rotbraunen Farbe und der großen Beständigkeit der Substanz ausprägt. Die Verbindung verliert auch beim Belichten — im Gegensatz zur Pyridinverbindung — kein Kohlenoxyd; in ihrem Aussehen lehnt sie sich mehr an die bekannten tiefroten o-Phenanthrolin-ferrosalze<sup>2)</sup> an. Beim Zersetzen mit Säuren entsteht unter Kohlenoxydabgabe neben Eisen(II)-Salz das tiefrote Tri-o-phenanthrolin-Eisen(II)-Kation.

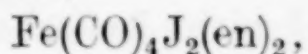
Äthylendiamin reagiert mit dem Tetracarbonyl-jodid nicht sofort unter Entbindung von Kohlenoxyd, sondern es werden sogar

<sup>1)</sup> W. HIEBER, CL. SCHLISSMANN u. K. RIES, Z. anorg. u. allg. Chem. 180 (1929), 89.

<sup>2)</sup> F. BLAU, Monatsh. Chem. 19 (1898), 647, 666.



2 Moleküle Diamin unter Bildung des hellgelben Diäthylendiamin-tetracarbonyl-Eisen(II)-jodids,



angelagert. Die Konstitution dieser Verbindung läßt sich nicht einwandfrei feststellen. Entweder besitzt das Eisen, wie in den anderen gemischten Carbonylen, die Koordinationszahl 6,  $[\text{Fe}(\text{en})_2(\text{CO})_4]\text{J}_2$ , so daß sich hier das Jod — worauf schon die Farbaufhellung hinweist — in indirekter Bindung befindet und das Diamin sogar nur eine Koordinationsstelle besetzt; oder es ist auch möglich, daß das Äthylendiamin cyclisch gebunden ist, denn eine räumlich einfache Konstitution, die Koordinationszahl betreffend, liegt bei diesen sehr kohlenoxyd-reichen Substanzen — wie schon die Existenz der Eisenpentacarbonylhalogenide zeigt — wohl nicht immer vor. Möglicherweise kommt auch eine Anordnung der Kohlenoxydmoleküle und der anderen Liganden in verschiedenen Schalen um das Zentralatom in Frage; es ist natürlich ganz unwahrscheinlich, daß das Eisen die Koordinationszahl 8 (bei koordinativ zweiwertigem Diamin) besitzt.

Die Tetracarbonyl-äthylendiamin-Verbindung verliert freiwillig ihr Kohlenoxyd ohne Bildung definierter, kohlenoxydärmerer Substanzen. Der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit des Tetracarbonyl-Eisen(II)-jodids mit Pyridin und Äthylendiamin ist auffallend und im Hinblick auf das sinngemäß analoge Verhalten des Eisenpentacarbonyls gegenüber diesen Aminen bemerkenswert. Pentacarbonyl gibt bei direkter Reaktion mit Äthylendiamin bei 80° auch nur eine Anlagerungsverbindung  $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{en}^1)$ , ohne Substitution von Kohlenoxyd, während mit Pyridin weitgehende Kohlenoxydentbindung und Bildung eines pyridinsubstituierten Carbonyls,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{Pyr}_3$ , erfolgt.<sup>2)</sup> Äthylendiamin-substituiertes Eisen-carbonyl, das Di-Eisen-diäthylendiamin-pentacarbonyl,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{en}_2^3)$ , entsteht entsprechend nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Pyridin aus den Komponenten, Eisenpentacarbonyl und Diamin. Die direkte Substituierbarkeit des Kohlenoxyds wird somit stets durch Pyridin gefördert, das im Vergleich zum Äthylendiamin größere „spezifische Verwandtschaft“ zum Eisen besitzt, und dadurch die Verdrängung des Kohlenoxyds ermöglicht.

Im gleichen Sinne wird Äthylendiamin selbst an Eisentetra-

<sup>1)</sup> W. HIEBER u. F. SONNEKALB, Ber. **61** (1928), 2421.

<sup>2)</sup> W. HIEBER u. F. SONNEKALB, Ber. **63** (1930), 973.

<sup>3)</sup> W. HIEBER u. F. SONNEKALB, Ber. **61** (1928), 558.

carbonyl-bromid bei  $-20^{\circ}$  ohne Kohlenoxydentbindung zunächst einfach addiert; die blaßgelbe Substanz zerfällt jedoch sehr rasch unter Kohlenoxydabgabe und ist nicht isolierbar.

Das Verhalten von gasförmigem Ammoniak gegen Tetracarbonyl-Eisen(II)-jodid ist dem der anderen Amine prinzipiell ähnlich und führt bei  $-20^{\circ}$  unter Entbindung von 1–2 Mol Kohlenoxyd zu ammoniakhaltigen Carbonylhalogeniden, die gelbe oder rote Farbe besitzen. Außerdem wird jedoch von der feinpulverigen Substanz, die sich unter Kohlenoxyd-Abgabe schnell weiter zersetzt, Ammoniak in oft erheblicher Menge adsorbiert, so daß es nicht möglich war, einheitliche Produkte zu fassen. Bei gewöhnlicher Temperatur bilden sich, unter Verdrängung des gesamten Kohlenoxyds und starker Wärmeentwicklung, sofort die Hexammin-Eisen(II)-Halogenide,  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$ .

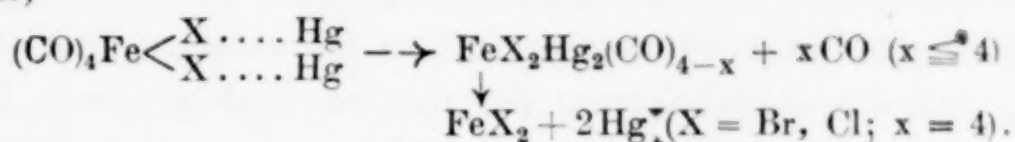
## 2. Verhalten der Eisencarbonyl-halogenide gegen Halogene, Quecksilber, Säuren und Stickoxyd

Die bisherigen Reaktionen mit Wasser oder Aminen haben zu einer mehr oder weniger weitgehenden Substitution des Kohlenoxyds in diesen Verbindungen geführt. Es besteht nun auch die Möglichkeit, das Halogen in diesen Substanzen gegenseitig zu ersetzen, ohne daß hierbei Kohlenoxyd frei wird. So entstehen aus dem Tetracarbonyl-Eisen(II)-jodid das Chlorid oder Bromid, wenn man über die Jodverbindung Chlor oder Brom leitet. Das Jod wird also durch die anderen Halogene ohne weiteres vollständig verdrängt. Selbst bei Substitution des Halogens wird somit die Kohlenoxydentbindung am Eisen nicht unbedingt gesprengt, solange man unterhalb der Zersetzungstemperaturen der Substanzen bleibt.

Besondere Beachtung verdient ferner das Verhalten der Substanzen gegen metallisches Quecksilber, welches das Bromid unter Entwicklung von Kohlenoxyd und Bildung von Eisen(II)-bromid bei direkter Einwirkung, wie bei Verwendung von Eisessiglösung rasch zersetzt. Eine nähere Erklärung dieser rein „katalytischen“ Wirkung wäre kaum möglich, wenn nicht die entsprechende Reaktion beim Carbonyljodid zu einem definierten Zwischenprodukt führen würde. Es entsteht nämlich hierbei unter Entbindung von genau 1 Mol Kohlenoxyd eine wohldefinierte, gelbbraune Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{Hg}_2\text{J}_2$ . Sie zeichnet sich, wie das bereits erwähnte Eisentetracarbonyl-Quecksilber, durch ausgesprochen hydrophobes Verhalten und große Be-



ständigkeit gegen chemische Reagentien aus. Die Wirkung des Quecksilbers auf die Eisentetracarbonylhalogenide beruht danach darauf, daß das Quecksilber zunächst stets an das Halogen gebunden wird, in einer vielleicht ähnlichen Weise, wie man es bei den Merkursalzen<sup>1)</sup> annimmt,



Sodann wird das Kohlenoxyd je nach der Beständigkeit der Carbonylverbindung völlig oder teilweise abgegeben. Im letzteren Fall, beim Bromid, bleibt so schließlich nach Abstoßung des Quecksilbers vom Halogen reines Eisen(II)-bromid zurück. Daß Quecksilber am Halogen, nicht am Kohlenoxyd der Eisencarbonylhalogenide angreift, wird besonders durch das chemische Verhalten der Verbindung  $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{Hg}_2\text{J}_2$  nahegelegt, die sich bei energischen Reaktionen häufig unter Abscheidung von Quecksilber(II)-jodid zersetzt und thermisch sogar in Quecksilber(I)-jodid, Eisen und Kohlenoxyd gespalten wird.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit der Tetracarbonylhalogenide in Wasser oder organischen Mitteln wird durch Anwesenheit von Mineralsäuren ganz erheblich herabgemindert. Der Effekt ist so deutlich, daß die Kohlenoxydentwicklung, die beim Lösen des Jodids in gewöhnlichem Alkohol auftritt, auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure augenblicklich aufhört. Überschichtet man die Carbonylhalogenide direkt mit konz. Salzsäure, so bleibt die Kohlenoxydentwicklung selbst beim Bromid oder Chlorid (bei 0°) ganz aus; ebenso erfolgt mit Salzsäuregas keinerlei Einwirkung. Im Vergleich zur Zersetzlichkeit der Carbonylhalogenide durch Wasser oder organische Mittel kann man so geradezu von einer stabilisierenden Wirkung der Säuren auf die Substanzen reden.

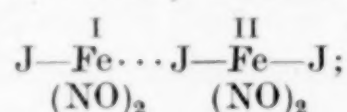
Verständlich wird dieses sonderbare Verhalten durch die ganz analogen Erscheinungen bei den Monocarbonyl-Platin(II)-halogeniden,  $\text{PtX}_2(\text{CO})$ , die sich ebenfalls durch besonders große Säurebeständigkeit auszeichnen. So wird z. B. die Selbstzersetzlichkeit<sup>2)</sup> dieser Verbindungen, die in einer Abscheidung von Platin infolge innermolekularer Reduktion durch das Kohlenoxyd bei Anwesenheit von Feuchtigkeit (S. 199) besteht, durch Säuren ganz aufgehoben. Dies erklärt sich aus der Bildung des sehr beständigen komplexen Anions,

<sup>1)</sup> OGG, Z. phys. Chem. **27** (1898), 285; SCHILOW, Z. anorg. u. allg. Chem. **133** (1923), 55.

<sup>2)</sup> Diese chemische Zersetzlichkeit ist nicht zu verwechseln mit der sehr erheblichen Temperaturbeständigkeit dieser Substanzen.

z. B.  $[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_3]^-$ , mit der Koordinationszahl 4 für Platin. Die analoge Deutung der Säurebeständigkeit bei den koordinativ scheinbar gesättigten Eisenverbindungen bereitet zwar konstitutionschemisch Schwierigkeiten. Indessen wurde bereits mehrfach betont (S. 201), daß „anormale“ Koordinationszahlen gerade bei den Eisentetracarbonylhalogeniden vorkommen und so ist es auch hier durchaus möglich, daß die Stabilisierung der Carbonylhalogenide z. B. durch Salzsäure auf einer Anlagerung von Chlorwasserstoff in HCl-Lösung an die Eisentetracarbonylhalogenide zurückzuführen ist<sup>1)</sup>.

Bei der Einwirkung von Stickoxyd auf Tetracarbonyl-Eisen(II)-jodid konnte die Bildung einer Substanz der Zusammensetzung  $\text{Fe}_2\text{J}_3(\text{NO})_4$  beobachtet werden. Sie muß, da Stickoxyd als Neutralteil fungiert, 1 Atom Eisen in einwertiger Oxydationsstufe (neben zweiwertigem Eisen) enthalten, z. B.



beide Eisenatome sind dann außerdem koordinativ vierwertig. Die Verbindung gehört damit in die Reihe der Stickoxydverbindungen des einwertigen Eisens, die von W. MANCHOT<sup>2)</sup> eingehend untersucht und charakterisiert worden sind. Halogenhaltige Stickoxydverbindungen des einwertigen Eisens waren bisher noch nicht bekannt.

#### IV. Übersicht; theoretische Folgerungen

Insgesamt konnten somit Eisenhalogenid-Verbindungen mit 1–5 Mol Kohlenoxyd festgestellt werden, die in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind. Das Eisen ist in diesen Verbindungen stets zweiwertig.

Tabelle 3  
Kohlenoxydhaltige Eisen(II)-salze

Mol. CO auf 1 Atom Eisen:				
5	4	3	2	1
$\text{Fe}(\text{CO})_5\text{X}_2$	$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{X}_2$ $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{en}_2\text{J}_2$	$\text{Fe}(\text{CO})_3\text{Hg}_2\text{J}_2$ <sup>3)</sup>	$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{pyr})_2\text{J}_2$ $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{o-phen})_2\text{J}_2$ $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{o-Phthrl})\text{J}_2$ $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CN})_2(\text{pyr})$	$\text{Fe}(\text{CO})(\text{pyr})_2\text{J}_2$ $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{CO})]\text{K}_3$ <sup>4)</sup>

X = Cl, Br, J, o-phen = ortho-Phenylendiamin, o-Phthrl = ortho-Phenanthrolin.

<sup>1)</sup> Solche Anlagerungsverbindungen existieren aber jedenfalls nur als Solvate, nicht in kristallisierter Form, denn festes  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$  addiert kein gasförmiges HCl.

<sup>2)</sup> Vgl. W. MANCHOT u. G. LEHMANN, Lieb. Ann. 470 (1929), 255, 261 und die dort zitierte Literatur. — Auch eine Formulierung wie  $\text{FeJ}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO})_4$  wäre denkbar.

<sup>3)</sup> Diese Verbindung schließt sich den von H. HOCK u. H. STUHLMANN dargestellten quecksilberhaltigen Eisencarbonylen an, vgl. Anm. 6, S. 3.

<sup>4)</sup> W. MANCHOT, l. c.



Die Existenz- und Bildungsweise der Tetracarbonyl-Eisenhalogenide berechtigt unseres Erachtens nicht zu dem Schluß, daß bereits im Eisenpentacarbonyl 1 CO andersartig gebunden sei, z. B. nach  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]\text{CO}^1$ ; denn Substitutionsreaktionen und Existenz von Derivaten mit gleichen oder anderen Stabilitätsverhältnissen erlauben noch keine Aussage über Bindungs- und Konstitutionsverhältnisse der Stammverbindung. Jedenfalls sind im Eisenpentacarbonyl selbst, wie auch im  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  und  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , die sämtlichen CO-Moleküle einander gleichwertig<sup>2)</sup> und als solche direkt mit dem Eisen verbunden; die Zahl 5 ist „valenzmäßig“ (im weiteren Sinn — nicht als Elektrovalenz) begründet.

Die bereits früher<sup>3)</sup> in diesem Sinn abgeleitete elektronentheoretische Anschauung läßt sich auch auf die Verbindungen  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{X}_2$  übertragen, wenn man für jedes der beiden Halogenatome „homöopolare“ Bindung mit dem Eisenatom, d. h. nach LEWIS ein gemeinsames Elektronenpaar annimmt. Man gelangt so für die Tetracarbonylhalogenide in ähnlicher Weise zu einem Edelgas-(Krypton-)ähnlichen Elektronensystem, wie es für das Pentacarbonyl abgeleitet wurde. In Übereinstimmung damit befindet sich der von W. KLEMM und W. TILK<sup>4)</sup> festgestellte Diamagnetismus des Tetracarbonyljodids, wie er nach WELO und O. BAUDISCH bei derartigen symmetrischen Elektronensystemen zu erwarten ist<sup>5)</sup>.

Die Ergebnisse zeigen, daß eine große Ähnlichkeit besteht zwischen den reinen Eisencarbonylen und ihren halogenhaltigen Derivaten, sowie besonders den Kohlenoxydverbindungen des zweiwertigen Platins. Vom Eisen und vom Platin leiten sich streng gesetzmäßig gebaute Komplexe ab, in denen das Molekül Kohlenoxyd in chemischer Hinsicht Halogencharakter besitzt und jedenfalls infolge sehr starker Polarisierung eine Art „Atombindung“ (über den Kohlenstoff) mit dem Metallatom eingeht. In beiden Fällen ist

<sup>1)</sup> H. FREUNDLICH u. W. MALCHOW, Z. anorg. u. allg. Chem. **141** (1924), 323.

<sup>2)</sup> D. h. nur energetisch, wie etwa die 5 Halogenatome im  $\text{PCl}_5$  u. a.; über die räumliche Anordnung, die in solchen Fällen bekanntlich allgemein auf Schwierigkeiten stößt, läßt sich auch hier noch keine Aussage machen.

<sup>3)</sup> 1. Abhandlung über Eisencarbonyl usw. (Anm. 3, S. 193).

<sup>4)</sup> Wir sprechen den genannten Herrn für die freundliche Mitteilung dieses Resultats unseren verbindlichsten Dank aus.

<sup>5)</sup> So auch bei den diamagnetischen Komplexen  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Dipyridyl})_3]^{2+}$  u. a. mit paramagnetischen Zentralatomen, infolge eingetretener Verschmelzung der Elektronengebäude von Kation und Addend.

außerdem häufig das Metallatom gegen andere Neutralteile wie Amine, Thioäther<sup>1)</sup> und sogar Chlorwasserstoff abgesättigt. Besonders groß ist die Ähnlichkeit zwischen Kohlenoxyd und Cyanion, die, wie später gezeigt wird, auch räumlich begründet ist<sup>2)</sup>.

#### V. Absorptionsmessungen an Tetracarbonyl-Eisen(II)-halogeniden und am Eisenpentacarbonyl

Zur weiteren Charakterisierung des Eisenpentacarbonyls und seiner halogenhaltigen Derivate wurden die Absorptionskurven

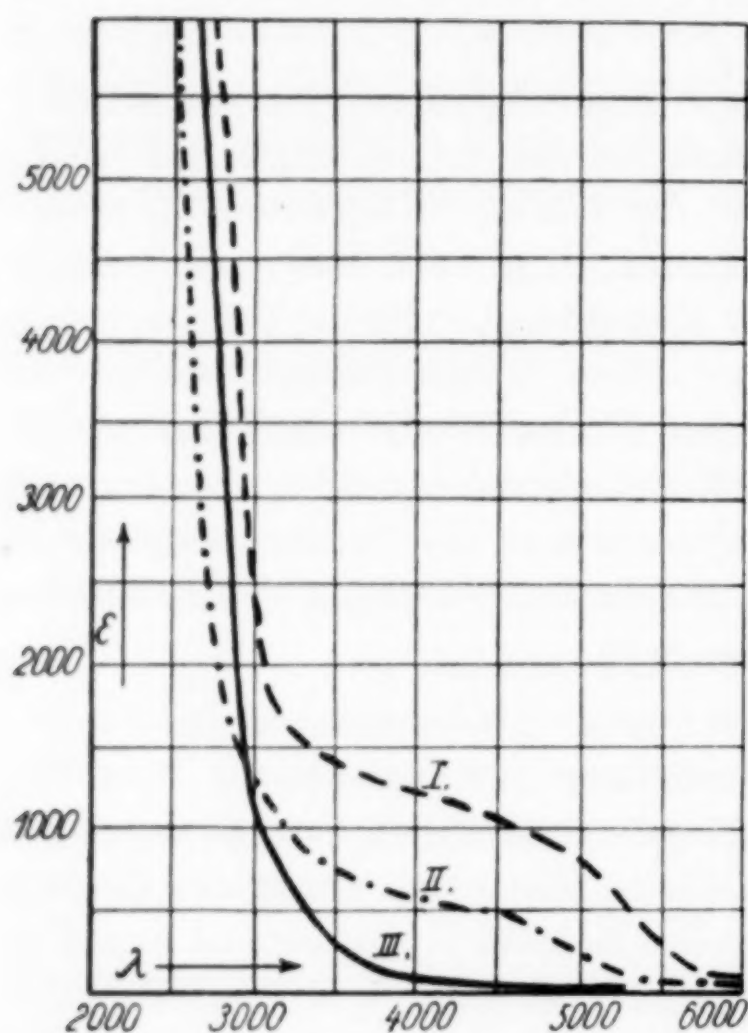


Fig. 1

I.  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ . II.  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ . III.  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (let<sup>3)</sup>), bei den Tetracarbonylhalogeniden tritt als Folge der direkten Eisen-Halogen-Bindung bereits deutliche Absorption im Sichtbaren auf, am meisten beim Jodid.

<sup>1)</sup> Noch unveröffentlicht.

<sup>2)</sup> Vgl. folgende Abhandlung. — Die Ähnlichkeit zwischen Kohlenoxyd und Cyan hat auch W. MANCHOT hervorgehoben. Ber. 59 (1926), 1060.

<sup>3)</sup> Das bei O. WARBURG, Die Naturwiss. 16 (1928), 856, angegebene Absorptionsspektrum des  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  ist nur bis etwa 4300 Å aufgenommen und in einem etwa 2300 mal größeren Maßstab der Ordinate dargestellt, so daß die Kurven nicht direkt vergleichbar sind. Es gilt für das  $\beta$  von WARBURG:  $\beta = 2300 \epsilon$ .



Zur Ausführung der Messungen wurden die Eisessiglösungen der Substanzen verwandt. Die Löslichkeit der Carbonylhalogenide in Hexan ist nur sehr gering, außerdem bewirkt dieses Mittel bald Zersetzung. Eisessig absorbiert erst von 2350 Å an (in 1 mm Schichtdicke). Die Messungen wurden mit einem Quarzspektrographen von ZEISS nach der Methode von V. HENRI durchgeführt.

#### VI. Darstellung der Verbindungen. Spezielle Versuche über ihr chemisches Verhalten

Die Darstellung der Tetracarbonyl-Eisen(II)-Halogenide wurde bereits früher<sup>1)</sup> beschrieben.

Hervorzuheben ist noch, daß sich die Bestimmung des Kohlenoxyds in diesen Verbindungen auch durch direkte thermische Zersetzung bei den bereits erwähnten Zersetzungstemperaturen vor dem Azotometer durchführen läßt:

0,422 g Jodid	: 89,2 cm <sup>3</sup> CO <sup>2</sup> )	(ber. 4 Mol 89,6 cm <sup>3</sup> ),
0,328 g Bromid	: 89,5 cm <sup>3</sup> CO	(ber. 4 Mol 89,6 cm <sup>3</sup> ),
0,238 g Chlorid	: 89,0 cm <sup>3</sup> CO	(ber. 4 Mol 89,6 cm <sup>3</sup> ).

##### 1. Bildungsweisen der Eisenpentacarbonyl-halogenide

Die Verbindungen entstehen aus den verdünnten Äther- oder Petroläther-Lösungen ihrer Komponenten bei  $-80^{\circ}$ . Das Chlorid und das Bromid fallen hierbei sofort in Form eines gelben bzw. orange-gelben Niederschlags aus. Beim Jodid, das merklich löslich ist, erhält man ohne Kohlenoxyd-Entwicklung lediglich unter Farbumschlag eine tief braunrote Lösung. Es zeigt sich hier dieselbe Abstufung der Löslichkeit der Verbindungen wie bei den Tetracarbonylhalogeniden.

Läßt man die genau äquimolekularen Mengen Eisenpentacarbonyl und Brom, gelöst in Äther, bei  $-80^{\circ}$  aufeinander wirken, so fällt das Additionsprodukt quantitativ aus und setzt sich rasch ab. In der überstehenden Lösung sind höchstens Spuren von Eisen-carbonyl und Halogen nachweisbar. Bei den bereits oben genannten Zersetzungstemperaturen konnte vor dem Azotometer die Entwick-

<sup>1)</sup> W. HIEBER u. G. BADER, Ber. 61 (1928), 1719. — Dort finden sich auch die Angaben über die Molekulargewichtsbestimmungen der Substanzen und über Belichtungsversuche.

<sup>2)</sup> Die gasvolumetrischen Angaben beziehen sich in allen folgenden Fällen auf  $0^{\circ}$  und 760 mm.

lung von 1 Mol Kohlenoxyd, berechnet auf das angewandte Pentacarbonyl, festgestellt werden: 0,400  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  lieferten, nach Versetzen mit mindestens 2 Mol Brom, beim Erwärmen auf  $+10^\circ$   $48,8 \text{ cm}^3$  Kohlenoxyd (1 Mol berechnet  $45,8 \text{ cm}^3 \text{ CO}$ ). Der etwas zu hohe Kohlenoxydwert ist, wie ein blinder Versuch ergab, auf geringe Selbstzersetzlichkeit des Tetracarbonylbromids in Petroläther zurückzuführen.

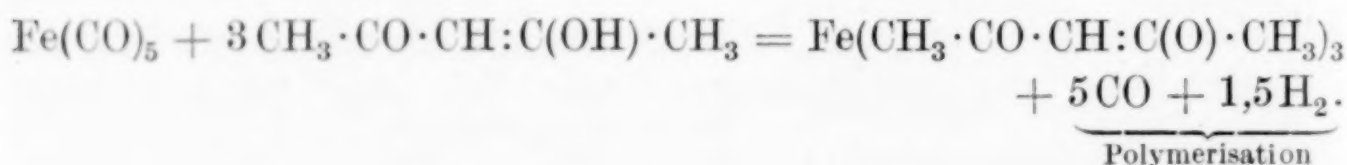
Zersetzt man die bei  $-80^\circ$  abgeschiedenen Verbindungen, die durch mehrfaches Dekantieren mit Petroläther von dem überschüssigen Halogen sorgfältig befreit wurden, unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur mit Methylalkohol, so erhält man, auch wenn ursprünglich eine Halogenüberschuß vorhanden war, nach der Kohlenoxydabgabe eine alkoholische Eisen(II)-Salzlösung.

Die Versuche beweisen, daß es sich in diesen Fällen um die Bildung von Pentacarbonyl-Eisen(II)-Halogeniden handelt.

## 2. Einwirkung von Acetylaceton auf die Tetracarbonyl-Eisen(II)-halogenide

Das Verhalten der Carbonylhalogenide gegen Wasser und organische Mittel wurde bereits früher<sup>1)</sup> beschrieben.

Es wurde ferner die Einwirkung von Acetylaceton auf das Chlorid und Bromid untersucht, um festzustellen, ob hierbei auch unter Ausschluß des Luftsauerstoffs, ähnlich wie bei der Reaktion des Pentacarbonyls mit Acetylaceton, sofort das bekannte Ferriacetylacetonat entsteht:



Wasserstoff und Kohlenoxyd können hierbei prinzipiell frei auftreten, gewöhnlich bleibt jedoch jegliche Gasentwicklung aus, und es entstehen unter Reduktion des Kohlenoxyds als Sekundärprodukte amorphe polychinonartige Substanzen<sup>2)</sup>.

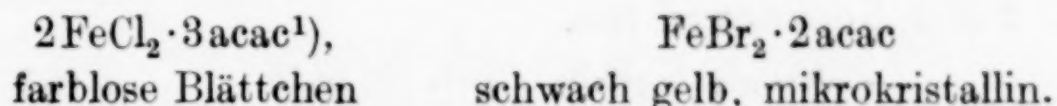
Bei den Reaktionen des Acetylacetons mit den Tetra-Carbonylhalogeniden wurde kein Enolsalz gebildet. Es entstehen vielmehr unter quantitativer Entbindung des Kohlenoxyds lediglich An-

<sup>1)</sup> W. HIEBER u. G. BADER, Ber. 61 (1928), 1719.

<sup>2)</sup> W. HIEBER, Sitzungsberichte d. Heidelberger Akad. d. Wiss., Math.-naturwiss. Kl. 1929, 3. Abh.; Chem. Zbl. 1929, I, S. 2029. Vgl. ferner Ber. 63 (1930), 977.



lagerungsprodukte des Diketons mit den betreffenden Eisen(II)-Halogeniden:



Die Substanzen zeichnen sich durch große Empfindlichkeit gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit aus; bei ihrer Zersetzung entsteht sofort das normale Eisenacetylacetonat. Dasselbe bildet sich aber auch in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre auf Zusatz von Wasser; ein Teil des Acetylacetons muß hierbei das (zweiwertige) Eisen oxydiert haben.

0,238 g  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$  + Acetylaceton : 87,9 cm<sup>3</sup> CO (ber. für 4 Mole : 89,6 cm<sup>3</sup>).  
0,1656 g Subst. : 0,0479  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 0,8378 g Subst. : 0,8778 AgCl.

$\text{FeCl}_2(\text{acac})_{1,5}$	Ber. Fe 20,18	Cl 25,62
Gef. „	20,26	„ 25,92.

0,164 g  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$  + Acetylaceton : 44,6 cm<sup>3</sup> CO (ber. für 4 Mole : 44,8 cm<sup>3</sup>).  
0,4168 g Subst. : 0,0814  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 0,7338 g Subst. : 0,6632 AgBr.

$\text{FeBr}_2(\text{acac})_2$	Ber. Fe 13,43	Br 38,45
Gef. „	13,66	„ 38,46.

### 3. Aminhaltige Eisen(II)-carbonyljodide

Die Reaktionen der Tetracarbonylhalogenide mit Pyridin, insbesondere die Darstellung des Mono- und Dicarbonyl-dipyridin-Eisen(II)-jodids wurden schon beschrieben<sup>2)</sup>.

#### Dicarbonyl-di-o-Phenylendiamin-Eisen(II)-jodid

Man versetzt bei 0° die absolut-alkoholische Lösung von 1 Mol Carbonyljodid mit einer doppelt molekularen Menge des Diamins. Unter rascher Entwicklung von genau 2 Mol Kohlenoxyd entsteht eine tiefgrüne Lösung, aus der die Substanz durch Zusatz von Eiswasser als tiefgrünes, kristallines Pulver gefällt wird. Dieses Produkt gibt sein Kohlenoxyd viel leichter ab als die entsprechende Pyridinverbindung.

0,422 g  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$  + 0,216 g o-phen<sup>3)</sup>:  
45,67 cm<sup>3</sup> CO (ber. 2 Mole : 44,8 cm<sup>3</sup>). —  
0,1810 g Subst. (thermisch zersetzt) : 13,6 cm<sup>3</sup> CO (ber. 2 Mol : 13,94 cm<sup>3</sup>). —

$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2)_2\text{J}_2$	Ber. Fe 9,60
Gef. „	9,88.

#### Dicarbonyl-o-Phenanthrolin-Eisen(II)-jodid

Die Verbindung wird beim Zusammengeben der absolut-alkoholischen Lösungen der Komponenten als rotbraunes, kristallines Pulver gefällt. Sie zeichnet sich durch relativ große Beständigkeit aus und

<sup>1)</sup> acac = 1 Mol Acetylaceton.

<sup>2)</sup> l. c.

<sup>3)</sup> o-phen = o-Phenylendiamin.

verliert auch beim Belichten kein Kohlenoxyd. Selbst bei Verwendung eines Überschusses an Base werden bei der Darstellung nicht mehr als 2 Mol Kohlenoxyd frei.

$\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$	Ber. Fe 10,13	J 46,35
	Gef. „ 10,15	„ 45,12
	„ „ 10,10	

Zur Bestimmung des Kohlenoxyds in der Verbindung wird mit Pyridin zersetzt:

0,2254 g Subst.: 20,2 cm<sup>3</sup> CO (ber. 2 Mol CO: 20,7 cm<sup>3</sup>).

Hierbei entsteht gleichzeitig in gut kristallisierenden roten Blättchen das Tetrapyridin-o-Phenanthrolin-Eisen(II)-jodid:

0,4530 g Subst.: 0,0450 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,0472 g Subst.: 0,2334 AgJ.

$\text{FeJ}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4 \cdot (\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)$	Ber. Fe 6,89	J 31,30
	Gef. „ 6,94	„ 30,98.

#### Di-äthylendiamin-tetra-carbonyl-Eisen(II)-jodid

Man läßt in die auf  $-20^\circ$  gekühlte Ätherlösung des Eisentetracarbonyljodids langsam wasserfreies Äthylendiamin eintropfen. Die Substanz fällt ohne jegliche Kohlenoxydentwicklung als hellgelbes kristallines Pulver aus, das abgesaugt und im N<sub>2</sub>-Strom getrocknet wird. Sie ist ziemlich luft- und feuchtigkeitsempfindlich und gibt bei Zimmertemperatur allmählich vollständig ihr Kohlenoxyd ab.

Bei Verwendung eines Überschusses an Base bilden sich lediglich harzige Produkte, während gleichzeitig ein Teil des Kohlenoxyds entweicht. Man gibt daher vorsichtig das Diamin nur so lange zu, bis die Lösung gerade noch die tief braunrote Farbe des Tetracarbonyljodids zeigt.

0,5622 g Subst. (thermisch zersetzt): 91,28 cm<sup>3</sup> CO (ber. 4 Mol: 92,94 cm<sup>3</sup>).

$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2(\text{en})_2$	Ber. Fe 10,31	J 46,86
	Gef. „ 10,47	„ 46,71, 46,96.

#### Hydrazin und Tetracarbonyleisenjodid

Wasserfreies Hydrazin wirkt ganz ähnlich wie Äthylendiamin auf die Ätherlösung des Tetracarbonyljodids ein und führt bei  $-20^\circ$  ohne Kohlenoxydentwicklung zur Bildung eines gelben Additionsproduktes, vermutlich  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ . Es war jedoch nicht möglich, die Substanz zu isolieren, da sie bereits bei gewöhnlicher Temperatur unter Kohlenoxydabgabe rasch zerfällt.

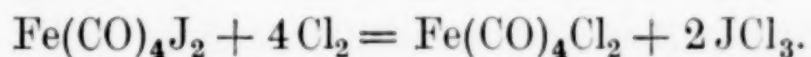
Andere Basen wie Anilin oder Chinolin liefern bei der Reaktion mit Eisentetracarbonyljodid keine kohlenoxydhaltigen Produkte, sondern führen sofort, unter Bildung der entsprechenden Eisen(II)-jodidverbindung, zur völligen Entbindung des Kohlenoxyds.

Das Verhalten des Eisencarbonyljodids gegen Ammoniakgas wurde bereits oben erwähnt.



#### 4. Einwirkung von Halogenen auf die Tetracarbonyl-Eisen-halogenide

Man leitet über das Carbonyljodid, das sich in einem auf 0° gekühlten U-Rohr befindet, sorgfältig getrocknetes Chlor. Das Jod wird ohne weiteres verdrängt und verbindet sich sofort mit dem Chlor unter Bildung von Jodmonochlorid, wobei gleichzeitig die ganze Substanz zu einer dunkelrotbraunen Flüssigkeit zusammenschmilzt. Bei weiterem Überleiten von Chlor entsteht unter Gelbfärbung und Bildung von Jodtrichlorid ein festes, kristallines Produkt, das sich in jeder Hinsicht wie ein Gemisch von Tetracarbonylchlorid und Jodtrichlorid verhält. Kohlenoxyd wird während der ganzen Reaktion nicht frei und ist durch nachträgliche Zersetzung der Reaktionsmasse mit Wasser quantitativ nachweisbar. Außerdem läßt sich zeigen, daß die Gewichtszunahme, die die Substanz bei der Reaktion erfährt, annähernd der Aufnahme von 4 Mol Chlor entspricht, im Sinne der Gleichung:



1,07 g  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$  absorbieren 0,697 g  $\text{Cl}_2$  (ber. für 4 Mol  $\text{Cl}_2$ : 0,719 g  $\text{Cl}_2$ ).

Brom verhält sich gegenüber dem Carbonyljodid prinzipiell analog. Beim Überleiten von Bromdämpfen über das Jodid entsteht zunächst eine rotbraune Flüssigkeit, die im trockenen Luftstrom, unter völliger Verflüchtigung der Halogene, zu einer braunen kristallinen Masse erstarrt. Letztere wurde als reines Tetracarbonyl-Eisenbromid identifiziert.

Die Verdrängung:



geht nur äußerst langsam vor sich und ist daher quantitativ schwer realisierbar.

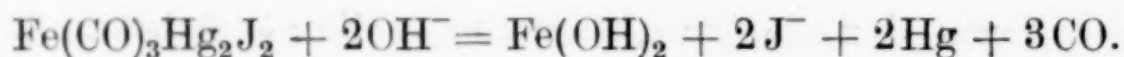
#### 5. Verhalten der Eisentetracarbonyl-halogenide gegen Quecksilber

Schüttelt man festes Carbonylbromid mit metallischem Quecksilber vor dem Azotometer, so wird unter Bildung von Eisen(II)-bromid sämtliches Kohlenoxyd frei. Dieselbe Zersetzung läßt sich quantitativ viel rascher mit der Eisessiglösung des Bromids durchführen.

Schüttelt man die Ätherlösung des Tetracarbonyljodids gründlich mit Quecksilber, so wird nur 1 Mol Kohlenoxyd frei und

es entsteht ein schweres, gelbbraunes Pulver, das leicht vom überschüssigen Quecksilber durch Dekantieren zu trennen ist.

Die Substanz ist sehr beständig gegenüber nicht oxydierenden Mineralsäuren. Konzentrierte Salpetersäure zersetzt momentan unter heftiger Gasentwicklung. Auch andere oxydierende Mittel, z. B. Wasserstoffperoxyd oder Kaliumpermanganat, greifen heftig an; hierbei scheidet sich stets Quecksilber(II)-jodid ab. Andere Reagentien, wie Pyridin und Kaliumcyanid, wirken selbst beim Kochen nicht ein, dagegen erfolgt auf Zusatz von Jod-Jodkalium vollständige Auflösung unter Bildung von  $[\text{HgJ}_4]^-$ -Ion. Ähnlich zersetzt Pyridin-Jodlösung unter intermediärer Bildung des grünen  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Pyr})_2\text{J}_2$ . Beim Kochen mit Alkalilauge wird Fe(II)-Hydroxyd neben Quecksilber abgeschieden:



Beim trockenen Erhitzen dagegen sublimiert das charakteristische gelbgrüne Quecksilber(I)-jodid, danach tritt auch Quecksilber(II)-jodid neben Quecksilber auf; metallisches Eisen bleibt zurück.

0,5822 g Subst. (thermisch zersetzt): 48,18 cm<sup>3</sup> CO (ber. für 3 Mol CO: 49,27 cm<sup>3</sup>).

0,7790 g Subst.: 0,4544 HgS, 0,0770 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,6362 g Subst.: 16,00 cm<sup>3</sup> n/10-AgNO<sub>3</sub>.

$\text{Fe}(\text{CO})_3\text{J}_2\text{Hg}_2$	Ber. Fe 7,03	Hg 50,53	J 31,97	CO 10,57
	Gef. „ 6,97	„ 50,29	„ 31,92	„ 10,35.

Zur Bestimmung des Eisens und Quecksilbers wurde die Substanz durch Behandeln mit Kaliumjodid und Jod in Lösung gebracht. Zur Jodbestimmung wird mit konzentrierter Kalilauge längere Zeit erhitzt und im Filtrat von Eisenhydroxyd und Quecksilber nach Ansäuern mit Salpetersäure titriert.

Die verhältnismäßig große Säurebeständigkeit der Tetracarbonyl-Eisen(II)-Halogenide wurde bereits oben erwähnt.

#### 6. Einwirkung von Stickoxyd auf Eisentetracarbonyl-jodid

Stickoxyd wirkt auf Tetracarbonyl-chlorid und -bromid unterhalb der Zersetzungstemperaturen nicht ein. Leitet man über das Jodid, das sich in einem zuvor mit Stickstoff gefüllten Rohr befindet, bei 75—80° — also gerade bei der Temperatur der erst langsam beginnenden thermischen Zersetzung des Jodids — sorgfältig gereinigtes und getrocknetes Stickoxyd, so schmilzt die Substanz unter rascher Abgabe des sämtlichen Kohlenoxyds sofort zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit zusammen. Gleichzeitig verflüchtigt sich ein Teil des Jods. Man setzt das Überleiten des Stickoxyds etwa 3—4 Stunden



fort und vertreibt es schließlich durch Stickstoff. Beim Erkalten erstarrt die Schmelze zu einer harten, fast schwarzen Masse grobkristalliner Struktur.

Bei andauerndem Erwärmen auf 75—80° gelingt es, im Stickstoffstrom (nicht im Vakuum) geringe Mengen der Substanz in Form feiner, zentimeterlanger, tiefbrauner Nadeln zu sublimieren.

Die Substanz ist ziemlich sauerstoffempfindlich und zersetzt sich an der Luft. Mit Pyridin und verdünnten Säuren gibt sie rasch Stickoxyd ab, gleichzeitig entsteht eine Ferrosalzlösung. Auch beim trockenen Erhitzen tritt Zerfall unter Stickoxyd-Entwicklung ein.

I. 0,7978 g Subst. (zersetzt mit verdünnter  $H_2SO_4$  am Hochvakuum): 108,6 NO, 2,4 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub>, entspr. 113,4 cm<sup>3</sup> NO (ber. für 4 Mol 116,7 cm<sup>3</sup> NO).

II. 0,4142 g Subst. (thermisch zersetzt): 58,4 cm<sup>3</sup> NO (absorbiert in  $FeSO_4$ ) (ber. für 4 Mol 60,4 cm<sup>3</sup>).

Die Bildung von Wasserstoff bei der Zersetzung mit Säuren konnte nicht beobachtet werden, ebenso war aber auch die Entstehung von Stickoxydul, Stickstoff oder Ammoniak nicht genau festzustellen, obwohl die Analyse etwas zu niedrige Stickoxydwerte ergab. Dies ist jedoch leicht verständlich, da die reduzierende Wirkung der Substanz sehr gering ist. Auf  $\frac{1}{1000}$  Mol könnte man z. B. 1,6 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> neben 3,2 cm<sup>3</sup> NH<sub>3</sub> erwarten, wobei nur 6,4 cm<sup>3</sup> NO (von insgesamt 89,6 cm<sup>3</sup>) verschwinden, sofern die 6,4 cm<sup>3</sup> Stickoxyd hälftig zu Stickstoff und Ammoniak reduziert würden. Entsteht mehr Ammoniak, so muß entsprechend weniger Stickstoff neben Stickoxydul auftreten.

Es war nicht immer möglich, ganz einwandfrei analysenreine Substanz zu erhalten. Voraussetzung für die Entstehung eines reinen Präparates ist insbesondere die genügend lange Einwirkung von Stickoxyd, damit wirklich völlige Umsetzung unter Verdrängung des Jods erfolgt.

I. 0,7720 g Subst.: 0,2018 g  $Fe_2O_3$ ; 0,3332 g Subst.: 0,3844 AgJ; NO-Bestimmung siehe oben.

II. 0,4146 g Subst.: 0,1094  $Fe_2O_3$ ; 0,4954 g Subst.: 0,5720 AgJ.

$Fe_2J_3(NO)_4$	Ber.	Fe 18,23	J 62,17	NO 19,59
	Gef. I	„ 18,28	„ 62,30	„ 18,24
	„ II	„ 18,48	„ 62,41	„ 18,94.

### Zusammenfassung

1. Bei der Reaktion des Eisenpentacarbonyls mit Halogenen wurde die Bildung kohlenoxydhaltiger Eisen(II)-Halogenide festgestellt. Bei tiefer Temperatur entstehen zunächst durch direkte Addition der Komponenten die Pentacarbonyl-Eisen(II)-Halo-

genide, die bei Temperaturerhöhung spontan unter Kohlenoxydabgabe in die Tetracarbonylhalogenide zerfallen.

2. Die Tetracarbonyl-Eisen(II)-Halogenide sind wie das Kohlenoxyd-Hämoglobin und andere organische Eisensalz-Verbindungen mit Kohlenoxyd lichtempfindlich.

3. Die Tetracarbonylhalogenide stellen nach Molekulargewicht und Farbe „Anlagerungsverbindungen“ mit koordinativ sechswertigem Eisen dar:  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{X}_2]$ . Stabilität und Bildungswärmen steigen aber vom Chlorid über Bromid zum Jodid. Bei den Monocarbonyl-Platin(II)-Halogeniden,  $\text{PtX}_2 \cdot \text{CO}$ , liegen die Verhältnisse ganz analog.

4. Das chemische Verhalten der Tetracarbonyl-Eisen(II)-Halogenide gegen Wasser, organische Verbindungen wie Ketonen und namentlich Aminen, gegen Halogene, Quecksilber, Säuren und Stickoxyd wird beschrieben. Bei den Reaktionen des Tetracarbonyljodids wurden gemischte Carbonyle mit 3 und 2 Mol CO auf 1 Atom Eisen erhalten; die Dicarbonylverbindungen gehen z. T. am Licht in Verbindungen mit nur 1 Mol CO/Fe über.

5. Die lückenlose Reihe der Eisen(II)-Halogenidverbindungen mit 1—5 Mol CO/Fe wird in einer Tabelle übersichtlich zusammengefaßt.

6. Die Absorptionskurven des Eisenpentacarbonyls und der Tetracarbonyl-Eisen(II)-Halogenide beweisen den engen Zusammenhang zwischen beiden Verbindungsklassen.

7. Allgemeine theoretische Folgerungen und systematische Vergleiche mit anderen Verbindungsklassen führen zu der Anschauung, daß das Kohlenoxyd in den Carbonylverbindungen in chemischer Hinsicht halogenähnlichen Charakter besitzt. Infolge starker Polarisierung liegt jedenfalls eine Atombindung zwischen Metallatom und Kohlenoxyd vor. Carbonylhalogenide und reine Carbonyle stellen nach chemischem Verhalten, Stabilitätsabstufung, Magnetismus (W. KLEMM) und Lichtabsorption eine einheitliche Verbindungsklasse dar.

Für die freundliche Überlassung des Ausgangsmaterials sprechen wir der J.-G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Werk Ludwigshafen und Oppau, unsern verbindlichsten Dank aus, ebenso der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die zur Durchführung der Arbeit bewilligten Mittel.

*Heidelberg, Chemisches Institut der Universität, 25. März 1930.*

Bei der Redaktion eingegangen am 27. März 1930.



## Über Metallcarbonyle. VII.<sup>1)</sup>

### Über die Raumbeanspruchung des Kohlenoxyds in seinen Metallsalz-Verbindungen und in den Metallcarbonylen

Von WALTER HIEBER, KARL RIES und GEORG BADER

Über die Raumbeanspruchung des Kohlenoxyds in seinen kristallisierten Verbindungen ist bisher nichts bekannt<sup>2)</sup>, obwohl diese Frage in verschiedener Hinsicht von Interesse ist. Zunächst war zu prüfen, ob sich Gesetzmäßigkeiten im Gang des Kohlenoxydvolumens, z. B. bei ähnlich zusammengesetzten Kohlenoxydsalzen, in Abhängigkeit von der Molzahl gebundenen Kohlenoxyds oder — bei Carbonylhalogeniden — vom Anion, zeigen, ähnlich wie es W. BILTZ<sup>3)</sup> und seine Mitarbeiter bei Ammoniakaten und anderen Komplexverbindungen festgestellt haben. Ferner war es möglich, daß sich das Kohlenoxydvolumen entsprechend der Stabilität der Verbindungen ändert, wie es auch sonst bei Neutralteilen in Komplexen bekannt ist; labilere Verbindungen sind gewöhnlich weiträumiger als analoge (bzw. isomere) stabile<sup>4)</sup>. Schließlich war die experimentelle Möglichkeit gegeben, die LANGMUIR'sche Regel des Isosterismus zu prüfen, wonach Kohlenoxyd und Cyan-Ion bei gleicher Gesamtelektronenzahl gleiches Volumen besitzen sollen. Die Resultate lassen sich in dieser Hinsicht direkt mit den Untersuchungen von W. BILTZ<sup>5)</sup> über die Raumchemie fester Cyanide vergleichen.

Zur Prüfung dieser Gesichtspunkte bietet das vorliegende, z. T. prinzipiell noch lückenhafte Material nur eine erste Orientierung und eine Grundlage für später.

<sup>1)</sup> Abh. VI; vgl. die voranstehende Abhandlung, W. HIEBER u. G. BADER, Z. anorg. u. allg. Chem. **190** (1930), 193.

<sup>2)</sup> Abgesehen von einer kurzen Bemerkung bei E. MOLES, Chem. Zbl. **1926** I, S. 2527; Annales Soc. Espanola Fis. Quim. **23** (1925), 524, über das Molvolumen der bekannten Metallcarbonyle von Fe, Co, Ni und Mo.

<sup>3)</sup> Vgl. besonders die zusammenfassende Darstellung von W. BILTZ, „Zur Kenntnis des Volumengesetzes der festen Stoffe“, Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, mathem.-phys. Kl. **1926**, S. 45ff.

<sup>4)</sup> Zusammenstellung l. c., S. 51, Tab. 4. — E. BIRK u. W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **150** (1925), 20.

<sup>5)</sup> W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **170** (1928), 161.

## Experimentelles

Die Darstellungsmethoden der meisten Präparate sind bereits früher beschrieben. Im folgenden werden, soweit dies nicht der Fall ist oder der Herstellungsgang der Verbindungen, der für Dichtemessungen wesentlich ist, nicht eindeutig feststeht, noch einige kurze Angaben gemacht.

Carbonyl-Kobaltocyankalium,  $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{CO})]\text{K}_3$ . Die Verbindung wird nach W. MANCHOT und H. GALL<sup>1)</sup> durch Absorption von Kohlenoxyd in einer Lösung von Kobaltacetat, Kaliumcyanid und Kaliumacetat bei Ausschluß des Luftsauerstoffs und bei  $-10$  bis  $0^\circ$  dargestellt. Zur Reinigung wird aus der konzentriert-wäßrigen, event. filtrierten Lösung mit gew. Alkohol ausgefällt. Beim Trocknen im Exsiccator neben Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz wird die Substanz kristallwasserfrei. — 17,865 mg Sbst.: 3,183 mg Co (elektrolyt.). Ber. 17,64% Co (wasserfrei), Gef. 17,78% Co.

Carbonyl-Ferrocyanidkalium,  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{CO})]\text{K}_3$ , wird am vorteilhaftesten aus Trinatrium-monammin-pentacyano-ferroat,  $\text{Na}_3\text{Fe} \cdot (\text{CN})_5(\text{NH}_3) \cdot 3-6\text{H}_2\text{O}$ , dargestellt, das in schwach essigsaurer Lösung nach der Vorschrift von W. MANCHOT und P. WORINGER<sup>2)</sup> bei gewöhnlicher Temperatur glatt 1 Mol Kohlenoxyd absorbiert. Aus dieser Lösung wird mit Ferrichlorid das violette Ferrisalz der Carbonylpentacyano-ferrosäure ausgefällt, das mit etwas weniger als der berechneten Menge Kaliumcarbonat in Wasser umgesetzt wird. Die Weiterverarbeitung geschieht nach den Angaben von J. A. MÜLLER<sup>3)</sup>. Aus 6,7 g des genannten Ammin-pentacyanosalzes werden 2–3 g wasserfreies Carbonylferrocyanidkalium erhalten. Die endgültige Reinigung wird wie bei der analogen Cobaltverbindung durch Ausfällung mit Alkohol aus der konzentriert-wäßrigen Lösung der Substanz erreicht. Entwässert wird in der Trockenpistole neben  $\text{P}_2\text{O}_5$  bei  $110^\circ$ . — Gef.: 17,06% Fe; ber. 16,86% Fe (wasserfrei).

Zur Analyse wird die Substanz im Porzellantiegel gelinde verglüht, sodann mit Kaliumbisulfat geschmolzen. Man nimmt die Schmelze in Wasser auf, neutralisiert weitgehend mit Soda und reduziert mit Schwefeldioxyd. Nach Vertreiben des letzteren durch Kohlendioxyd wird in üblicher Weise mit Permanganat titriert.

<sup>1)</sup> W. MANCHOT u. H. GALL, Ber. D. Chem. Ges. **59** (1926), 1056.

<sup>2)</sup> W. MANCHOT u. P. WORINGER, Ber. **45** (1912), 2869.

<sup>3)</sup> J. A. MÜLLER, Compt. rend. **104** (1887), 992 (1887); Bull. Soc. chim. **29** (1903), 24.



Dichloro-Kohlenoxyd-Platin,  $\text{PtCl}_2(\text{CO})^1$ ). Man leitet über Platinschwamm bei  $240\text{--}250^\circ$  über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknetes Chlor und Kohlenoxyd und sublimiert das zuerst erhaltene Produkt bei  $250^\circ$  im  $\text{CO}_2$ -Strom. Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff. — Zur Platinbestimmung wird mit einigen Tropfen Ammoniak und Hydrazin versetzt, getrocknet und geglüht. Gef.:  $66,10\%$  Pt; ber.:  $66,36\%$  Pt.

Dichloro-dikohlenoxyd-Platin,  $\text{PtCl}_2(\text{CO})_2^1$ ), durch Sublimation der Monocarbonylverbindung im trockenen CO-Strom bei  $150^\circ$ . Gef.:  $60,59\%$  Pt; ber.:  $60,60\%$  Pt.

Dibromo-Kohlenoxyd-Platin,  $\text{PtBr}_2(\text{CO})^1$ ). Die stark salzsaure Lösung des Monocarbonylchlorids wird unter wiederholtem Zusatz konz. Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Zur Reinigung wird aus heißem Benzol umkristallisiert. Gef.:  $51,03\%$  Pt; ber.:  $50,96\%$  Pt.

Dijodo-Kohlenoxyd-Platin,  $\text{PtJ}_2(\text{CO})^1$ ), entsteht wie die vorige Verbindung aus  $\text{PtCl}_2(\text{CO})$  durch mehrfaches Abrauchen mit konz. Jodwasserstoffsäure. Es gelang jedoch nie, ein völlig reines Präparat zu erhalten; die Substanz war stets, wie der zu hohe Gehalt an Halogen zeigte, infolge einer geringen Beimengung des sehr beständigen sauren Salzes  $[\text{PtX}_3(\text{CO})]\text{H}$ , ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{J}$ ), das sich unter Anlagerung von Halogenwasserstoff an die ursprüngliche Verbindung bildet, verunreinigt. So erklärt sich der niedrige Platinwert. Gef.:  $37,34\%$  Pt; ber.:  $40,92\%$  Pt.

Die Dichtemessungen wurden nach dem Hochvakuumverfahren von W. BILTZ und Mitarbeitern mit einer hochsiedenden Fraktion eines flüssigen Paraffins als Sperrflüssigkeit vorgenommen. Die Pyridinverbindung  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{pyr}_3$  muß unter Ausschluß des Luftsaauerstoffs im lebhaften Stickstoffgegenstrom in das Pyknometer eingewogen werden, was mit Hilfe eines geeigneten Trichteraufsatzes leicht gelingt.

Die Genauigkeit des Resultats liegt in den meisten Fällen — entsprechend der scharfen Definiertheit der Verbindungen — innerhalb  $1\%$ ; mitunter aber ist sie auch wesentlich geringer infolge nicht völliger Reinheit der Präparate (so bei  $\text{PtJ}_2(\text{CO})$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}$ ) oder geringer Zersetzung der Substanz während der Messung, wie beim  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ , wo zur Vermeidung der Kohlenoxyd-Entbindung bei  $0^\circ$  gearbeitet werden muß. Beim Eisenpentacarbonyl und Nickeltetracarbonyl konnten die zum Vergleich notwendigen „Nullpunktsvolu-

<sup>1)</sup> P. SCHÜTZENBERGER, Compt. rend. 70 (1870), 1134, 1287; F. MYLIUS u. F. FÖRSTER, Ber. 24 (1891), 2426; W. PULLINGER, Ber. 24 (1891), 2291.

mina“ nur durch Berechnung nach der R. LORENZ'schen Formel näherungsweise ermittelt werden. So erscheint es unangebracht, bei der Auswertung der Ergebnisse das Kohlenoxydvolumen genauer als auf höchstens 3 Ziffern<sup>1)</sup> anzugeben; dies genügt aber für die meisten Aussagen.

### Die Ergebnisse

Das „Nullpunktsvolumen“ des Kohlenoxyds läßt sich nach der R. LORENZ'schen Formel aus den bekannten Dichtemessungen an flüssigem Kohlenoxyd (Dichte beim Siedepunkt 83° abs. T. 0,793) zu 24—25 näherungsweise extrapolieren. Die kritischen Daten liefern mit Hilfe der Gleichung von VAN LAAR<sup>2)</sup> den Wert 26. Auf Grund der Regel des Isosterismus ist das Kohlenoxydvolumen dem des Cyans gleichzusetzen, das sich aus Nitrilen nach S. SUGDEN<sup>3)</sup> zu 20—24 ergibt; das Cyanvolumen in Salzen stimmt nach W. BILTZ<sup>4)</sup> damit im allgemeinen gut überein. — Bemerkenswert ist ferner die folgende additive Berechnung des Kohlenoxydvolumens unter Zugrundlegung der Anschauung von J. LANGMUIR und W. HÜCKEL<sup>5)</sup>, nach der die übliche Formulierung  $C=O$  falsch und in Analogie zum (isosteren)  $N\equiv N$  durch  $C\equiv O$  zu ersetzen ist<sup>6)</sup>. Verwendet man danach zur additiven Berechnung dieselbe Strukturkonstante für die dreifache  $C\equiv O$ -Bindung wie für  $C\equiv C$  ( $|\equiv = 12$ )<sup>7)</sup>, so erhält man für das Kohlenoxydvolumen den Wert  $C\equiv O = 26,1$ . Mit dem Inkrement  $C=C$  gleich  $C=O$  ( $|\equiv = 4$ ) würde sich die viel zu niedrige Zahl 18,1 ergeben.

Die verschiedenen Möglichkeiten zur Extrapolation des Nullpunktvolumens des Kohlenoxyds führen somit im allgemeinen zu Werten, die bei 25 liegen. Vergleicht man das Volumen des Kohlen-

<sup>1)</sup> Die Konstanten der LORENZ'schen Formel gelten nur auf 2 Ziffern.

<sup>2)</sup> Vgl. W. HERTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **149** (1925), 230.

<sup>3)</sup> S. SUGDEN, Journ. chem. Soc. **1927**, S. 1794.

<sup>4)</sup> W. BILTZ, l. c., Anm. 5, S. 215.

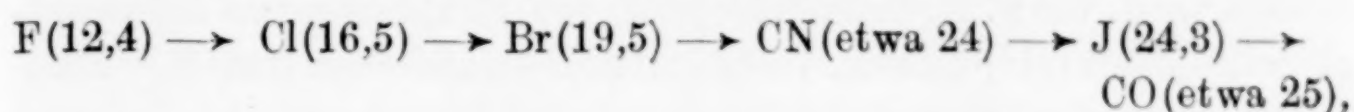
<sup>5)</sup> W. HÜCKEL, Z. Elektrochem. **27** (1921), 305; vgl. auch E. MÜLLER, l. c., **31** (1925), 143.

<sup>6)</sup> Durch unpolare Verknüpfung der Ionen  $C^-$  und  $O^+$ , die beide den Bau von N-Atomen haben; vgl. H. G. GRIMM, Handbuch der Physik, GEIGER-SCHEEL, **24**, S. 517.

<sup>7)</sup> Die Daten sind aus W. BILTZ, Lieb. Ann. **453** (1927), 259 entnommen (Nullpunktsvolumen für  $C = 3,4$ , für  $O = 10,7$ ). Mit den Konstanten von S. SUGDEN, l. c.,  $|\equiv = 15,5$ ,  $C = 1,1$ ,  $O = 5,0$  ergibt sich analog für CO der Wert 21,6. — W. BILTZ, l. c., setzt ebenfalls das CO-Vol. durch Vergleich mit Cyan zu 24 an.



oxyds, dessen Rolle als Pseudohalogen in seinem chemischen Verhalten schon mehrfach betont wurde, mit den Nullpunktsvolumina der anderen Halogene, so erhält man die Reihe



wobei die näherungsweise extrapolierten Zahlen für CN und CO als praktisch gleich mit dem Wert des Jods anzusehen sind<sup>1)</sup>. Diese Volumina tragen bekanntlich lediglich den Charakter von Raumbeanspruchungszahlen und sagen (auch im folgenden) direkt nichts aus über die Raumerfüllung, d. h. die Atom- und Moleküldimensionen. Die Angaben dürfen aber Vergleichswert unter sich beanspruchen. Bei der subtraktiven Berechnung der Kohlenoxydvolumina wurden die Volumina der betreffenden Salze bzw. die Nullpunktsvolumina der Metalle subtrahiert; im letzteren Fall wurden hierbei die Atomvolumina von W. BILTZ<sup>2)</sup> benutzt.

Zunächst bestätigt sich — im Sinne der Regel der Isosteren — die strenge Gleichräumigkeit des Kohlenoxyds und Cyans in analog gebauten Verbindungen. Die Komplexe mit dem Hexacyano- und dem Carbonyl-pentacyano-anion besitzen identische Molekularvolumina; der Isosterismus besteht auch noch bei den fast gleichen Nullpunktsvolumina der Zentralatome<sup>2)</sup> zwischen den Eisen- und Kobaltsalzen.

Tabelle 1.

Substanz	$d_4^{25}$	Mol.-Vol. bei 25°	CN-Vol. (subtraktiv ber.)	CO-Vol.
$\text{K}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ . . . . .	1,858	177	18 <sup>3)</sup>	—
$\text{K}_3\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ . . . . .	1,878	177	18 <sup>3)</sup>	—
$\text{K}_3\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{CO})$ . . . .	1,868	177	18	18
$\text{K}_3\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{CO})$ . . . .	1,888	177	18	18

Man kann zwar einwenden, daß die Erscheinung an Merkwürdigkeit verliere, weil das Kohlenoxyd gegenüber den anderen Molekül-

<sup>1)</sup> Das Cyan nimmt bekanntlich häufig eine Mittelstellung zwischen Brom und Jod ein (L. BIRCKENBACH, 58 (1925), 786, 2377); in seinem Nullpunktsvolumen nähert es sich jedenfalls viel mehr dem Jod und übertrifft sogar dieses in gewissen Fällen:

	$\text{FeJ}_2$	$\text{CoJ}_2$	$\text{Fe}(\text{CN})_2$	$\text{Co}(\text{CN})_2$
J- bzw. CN-Vol.:	25,5	24,5	30	26

<sup>2)</sup> W. BILTZ, l. c., Anm. 3, S. 215: Cr 7,3; Mo 9,4; Fe 7,1; Co 6,8; Ni 6,5; Pt 9,0; Hg 13,9.

<sup>3)</sup> W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 170 (1928), 171.

teilhabern in seiner Raumbeanspruchung stark zurücktrete. In anderen Fällen<sup>1)</sup> ergeben sich aber meßbare Differenzen, wenn in Komplexen von sechs gleichen Liganden einer gegen einen anderen ersetzt wird, wie z. B. beim Übergang von Hexammin- zu Aquopentammin-Cobalt (III)-Salzen. Volumdifferenzen zwischen einzelnen Molekülkomponenten machen sich somit prinzipiell auch noch im Volumen des ganzen Komplexes geltend. Zudem ist im vorliegenden Fall der Isosterismus offenbar exakt erfüllt, obwohl außerdem die Zentralatome verschiedene Wertigkeit besitzen. Für die Raumbeanspruchung ist hier der chemische Bautyp, d. h. die Ladung der komplexen Ionen, ausschlaggebend, im Unterschied von der von W. BILTZ und E. BIRK<sup>2)</sup> beobachteten Gleichräumigkeit z. B. bei Metallhexamminhalogeniden mit 2- und 3-wertigem Zentralatom, also verschiedener Ladung des komplexen Kations.

Wie ein Blick auf die Tabellen zeigt, liegt das Kohlenoxydvolumen in Verbindungen oft erheblich unter dem abgeleiteten Nullpunktwert. In den kohlenoxydhaltigen Salzen ist es, namentlich beim Platin, vom gleichzeitig anwesenden Halogen abhängig. Die Pfeile in den Tabellen führen jeweils zum Maximum der Raumbeanspruchung des Kohlenoxyds, die zunächst nach Abzug des Salzvolumens ähnlich wie das Volumen von Neutralteilen ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) in Komplexen ermittelt ist.

Dichten und Molekularvolumina der Platin(II)-halogenide wurden von R. KLEMENT<sup>3)</sup> gemessen. Sie folgen der von W. BILTZ<sup>4)</sup> aufgestellten Linearbeziehung und sind dadurch bemerkenswert, daß die Werte für die Halogenvolumina in diesen Salzen erheblich größer sind als die Normalvolumina der Halogene:  $\text{Cl } 17,5 \rightarrow \text{Br } 22,2 \rightarrow \text{J } 30,6$ . Das Volumen des Jods in Salzen ist zwar stets größer als sein Normalvolumen, aber eine so starke Zunahme des Jodvolumens wurde in diesem Maß nur noch beim  $\text{CaJ}_2$  beobachtet. Für die Eisen(II)-halogenide gilt:  $\text{Cl } 16,5 \rightarrow \text{Br } 19,7 \rightarrow \text{J } 25,5$ , d. h. Werte, die den Nullpunktsvolumina der Halogene sehr annähernd entsprechen (S. 219).

Der Gang der CO-Volumina erscheint danach bei den Eisen- und Platin-carbonylhalogeniden gerade entgegengesetzt; der Befund entspricht aber ganz den Löslichkeitsverhältnissen der Verbindungen; die Löslichkeitsunterschiede sind in beiden Reihen sehr groß; bei den CO-Verbindungen der Eisensalze ist häufig nur

<sup>1)</sup> E. BIRK, Z. anorg. u. allg. Chem. **158** (1926), 111.

<sup>2)</sup> W. BILTZ u. E. BIRK, z. B. Z. anorg. u. allg. Chem. **127** (1923), 34; **153** (1926), 115. W. BILTZ, l. c. (Göttinger Abh.) S. 70.

<sup>3)</sup> R. KLEMENT, Z. anorg. u. allg. Chem. **164** (1927), 195.

<sup>4)</sup> W. BILTZ u. Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. **115** (1921), 242; **117** (1921), 84; **127** (1923), 34.



Tabelle 2

Verbindung	$d_4^{25}$	Mol.-Vol.	Mol.-Vol. Halogenid	CO-Vol. (subtraktiv)
$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ . . . . .	$d_4^0 = 1,941$	122,8	40,1	$< 20,7^1), (20,0)$
$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ . . . . .	2,5042	130,8	46,6	21,0
$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ . . . . .	2,8390	148,8	58,2	22,6 ↓
$\text{PtCl}_2(\text{CO})$ . . . . .	4,2346	69,4	} 44,0	25,4 ↑
$\text{PtCl}_2(\text{CO})_2$ . . . . .	3,4882	92,3		24,1
$\text{PtBr}_2(\text{CO})$ . . . . .	5,1154	74,8		21,4
$\text{PtJ}_2(\text{CO})$ . . . . .	5,257	90,7	70,1	$20,6^2), (14,0)$

das Jodid in indifferenten Mitteln wie Äther, Benzol u. dgl. gut löslich, ebenso steigt die Löslichkeit dieser Verbindungen in Eisessig stark in der Reihe  $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{J}$ . Es spiegeln sich in diesen Löslichkeiten die der  $\text{Fe}(\text{II})$ -Halogenide selber wider. Bei den Platinsalzen besitzt umgekehrt nur das Chlorid merkliche Löslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff, größer ist die Benzollöslichkeit, die aber zum Jodid stark abnimmt. Dies entspricht der ziemlich allgemeinen Erfahrung, daß sich den weiträumigeren Salzen die größere, den eng-räumigeren die kleinere Löslichkeit zuordnet.

Berechnet man unter Zugrundelegung der Linearbeziehung, die zweifellos auch für diese Verbindungen gilt, das genaue Volumen des Tetracarbonyl-Eisen(II)-chlorids aus den Volumina für die Bromide und Jodide  $\text{FeX}_2$  und  $\text{FeX}_2 \cdot 4\text{CO}$ , so erhält man 120,3 und daraus für das Kohlenoxydvolumen in dieser Verbindung den Wert 20,0 (anstatt dem sicher etwas zu hohen Wert 20,7). Für das  $\text{PtJ}_2 \cdot \text{CO}$  ergibt sich dementsprechend aus den zuverlässigen Werten für die Bromide und Chloride das Volumen 84,1, so daß das Kohlenoxydvolumen sogar auf den Betrag 14,0 sinkt. Dem großen Gang der Halogenvolumina bei den  $\text{Pt}(\text{II})$ -Halogeniden entspricht eine ähnlich starke Abhängigkeit des CO-Volumens vom Anion. Das Verhalten gerade bei den Platinverbindungen ist bemerkenswert, denn das Volumen von Neutralteilen in gleich gebauten Komplexen steigt stets in der Richtung  $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{J}$ , mit zunehmendem Volumen des Anions.

Diese Anomalien erinnern an die Besonderheiten im chemischen

<sup>1)</sup> Infolge kaum völlig auszuschließender Zersetzlichkeit der Substanz unter CO-Entwicklung während der Dichtebestimmung stellen diese Zahlen hier nur obere Grenzwerte dar (S. 217). — Die Linearbeziehung ergibt 20,0.

<sup>2)</sup> Diese Verbindung ist durch Halogen verunreinigt, die Dichte ist daher zu tief gefunden und das CO-Vol. stellt einen Maximalwert dar (S. 217). — Nach der Linearbeziehung errechnet sich 14,0.

Verhalten und Stabilitätsabstufung der Carbonylhalogenide<sup>1)</sup>. Auf Grund hiervon und allgemeiner systematischer Vergleiche wurde schon früher die Anschauung abgeleitet, daß das Kohlenoxyd in den Carbonylverbindungen in chemischer Hinsicht halogenähnlichen Charakter besitzt. Es ist anzunehmen, daß seine Bindung infolge starker Polarisierung unter völliger Verschmelzung mit der Elektronenhülle des Kations bzw. Metallatoms erfolgt<sup>2)</sup>. Es besteht so auch die Möglichkeit, daß den stofflich verschiedenen Liganden Kohlenoxyd und Halogen in den Carbonylhalogeniden jeweils ein ähnlicher Betrag zur Raumbeanspruchung zuzuschreiben ist, und so auf das Kohlenoxydvolumen nicht analog wie gewöhnlich auf das von anderen, rein dipolartig gebundenen Molekülen in Komplexen geschlossen werden darf. Nimmt man als idealen Grenzfall an, daß Kohlenoxyd und Halogen stets gleiches Volumen besitzen, und berechnet dasselbe aus dem Molvolumen der Verbindungen nach Abzug der betr. Nullpunktsvolumina der Metalle, so ändert sich sofort die Reihenfolge der zunehmenden CO-Volumina bei den Platin(II)-Halogeniden und schließt sich derjenigen der Eisensalze an, bei denen dieselbe dem Sinne nach unverändert bleibt.

Kohlenoxyd- und Halogenvolumina in Carbonylhalogeniden:

	$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$	$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$	$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$	
Vol. (CO + Halg.)/6	19,2 (18,8) <sup>3)</sup>	20,6	23,6	
Vol. Halg. in $\text{FeX}_2$	16,5	19,7	25,5	
	$\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_2$	$\text{Pt}(\text{CO})\text{Br}_2$	$\text{Pt}(\text{CO})\text{J}_2$	$\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$
Vol. (CO + Halg.)/3	20,1	22,0	27 (25) <sup>3)</sup>	20,8
Vol. Halg. in $\text{PtX}_2$	17,5	22,2	30,6	Vol. (CO+Cl)/4 17,5

Man erhält hiernach in allen Fällen, auch beim  $\text{PtJ}_2(\text{CO})$ , innerhalb der üblichen Grenzen liegende CO-Werte; das Cyanvolumen im  $\text{Pt}(\text{CN})_4\text{K}_2$  beträgt beiläufig 21. Die Verbindungen fügen sich so der allgemeinen Regel, daß bei höheren Typen die Individualitäten niederer Halogenide ausgeglichen werden: die Unterschiede in den Halogenvolumina erscheinen gegenüber denen der reinen Halogenide  $\text{PtX}_2$  wesentlich verringert.

Auch wenn man das CO-Volumen als Differenz aus den Molekularvolumina der Verbindungen  $\text{PtX}_2(\text{CO})$  und den Normalvolumina (N.-V.) von Platin

<sup>1)</sup> Vgl. die vorhergehende VI. Abhandlung über Metallcarbonyle.

<sup>2)</sup> Ein zwingender Beweis für diese Anschauung ist in gewissen Fällen nur auf magnetischem Wege möglich. Messungen in dieser Richtung werden von anderer Seite durchgeführt.

<sup>3)</sup> Berechnet aus der Linearbeziehung, s. o.



und Halogen rechnet,  $\text{Vol. CO} = \text{Mol.-Vol. PtX}_2(\text{CO}) - (\text{N.-V. Pt} + 2 \times \text{N.-V. Halg.})$ , erhält man bereits brauchbare CO-Werte<sup>1)</sup>, nämlich in der Reihe Chlorid  $\rightarrow$  Bromid  $\rightarrow$  Jodid bzw. 27,4; 26,8; 26,4.

Die Besonderheiten bei den Platincarbonyl-halogeniden liegen jedenfalls an den CO-freien Salzen; denn bei den Eisencarbonyl-halogeniden ist (auch ohnedies) alles normal.

Der Zunahme des CO-Volumens in den Jodiden gegenüber den aus den Salzvolumina nach Tabelle 2 berechneten Werten steht jetzt eine entsprechende Kontraktion der Jodvolumina<sup>2)</sup> — verglichen mit denjenigen der betr. CO-freien Jodide — gegenüber, für die Carbonylchloride kommt umgekehrt Dilatation des Halogens in Frage. Der Gang der Stabilität in beiden Reihen ist vielleicht mit einer Änderung der Raumbeanspruchung des Halogens, die den einfachen Salzen gegenüber eintritt, in Zusammenhang zu bringen; denn häufig ist, wie hiernach bei den Carbonyljodiden, Kontraktion mit einer Erhöhung der Beständigkeit verbunden. Selbstverständlich können sich beide Effekte, Änderung des CO-Volumens mit dem Volumen des Anions in der Reihe Chlorid  $\rightarrow$  Jodid (im Sinn der Tabelle 2) und Änderung des Halogenvolumens gegenüber der Raumbeanspruchung des Halogens in den einfachen Halogeniden (im Sinn obiger Gegenüberstellung), überlagern.

Im folgenden werden die aus Literaturwerten<sup>3)</sup> ermittelten CO-Volumina in Metallcarbonylen einander gegenübergestellt.

Tabelle 3

Verbindung	Dichte	Mol.-Vol.	CO-Vol. (subtraktiv)
$\text{Cr(CO)}_6$ . . . . .	1,77 (18°)	124	19,5
$\text{Mo(CO)}_6$ . . . . .	1,96 (15°)	135	20,9
$\text{Fe(CO)}_5$ . . . . .	1,457 (20°)	106 <sup>4)</sup>	19,8
$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ . . . . .	2,085 (18°)	174	17,8
$[\text{Fe(CO)}_4]_3$ . . . . .	1,996 (18°) <sup>5)</sup>	84 ( $\times 3$ )	19,2
$[\text{Co(CO)}_4]_2$ . . . . .	1,73 (18°)	98,8 ( $\times 2$ )	23,0
$\text{Ni(CO)}_4$ . . . . .	1,3185 (17°)	95,6 <sup>4)</sup>	22,2

Bestimmend auf das CO-Volumen wirkt danach die Stellung des Metallatoms im periodischen System: dasselbe wächst mit steigendem Atomgewicht (bzw. Atomnummer) des Zentralatoms und

<sup>1)</sup> Privatmitteilung von W. KLEMM, Hannover.

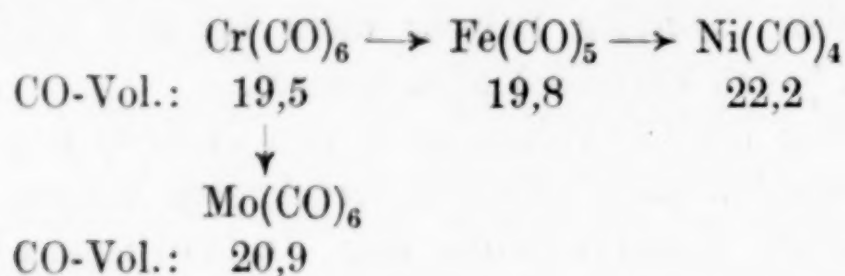
<sup>2)</sup> Dasselbe ist so dem Jodvolumen im  $\text{PtJ}_4$  (= 26,7) ähnlich.

<sup>3)</sup> Int. Critical. Tab. und LANDOLT-BÖRNSTEIN; Dichte für  $\text{Cr(CO)}_6$  bei A. JOB, l. c., vorstehende Abhandlung.

<sup>4)</sup> Nullpunktsvolumen, berechnet nach R. LORENZ.

<sup>5)</sup> Neubestimmung bei 25° ergab  $d_4^{25} = 2,0045$ .

entsprechend nimmt die Dilatation zu, wie der Vergleich der monomeren, flüchtigen Carbonyle mit maximalem Kohlenoxydgehalt zeigt. Mit der Häufung der Kohlenoxydmoleküle tritt demnach Kontraktion ein:



Man kann zwar einwenden, daß die CO-Volumina (Tabelle 3) relativ gut übereinstimmen und daher kaum weitere Rückschlüsse ermöglichen. Die Unterschiede werden aber deutlicher, wenn man berücksichtigt, daß die nach R. LORENZ aus den Flüssigkeitsdichten des  $\text{Fe(CO)}_5$  und  $\text{Ni(CO)}_4$  näherungsweise berechneten Nullpunktsvolumina noch zu tief liegen<sup>1)</sup>, zumal die anderen Volumina für gewöhnliche Temperatur gelten.

Im selben Sinn wie die CO-Volumina nimmt außerdem die Flüchtigkeit<sup>2)</sup>, die Löslichkeit in indifferenten Mitteln und insbesondere die chemische Reaktionsfähigkeit der Metallcarbonyle gegen Pyridin, Amine oder Halogene zu, während umgekehrt die Temperaturbeständigkeit abnimmt; der thermische Zerfall erfolgt bei weitem am leichtesten beim Nickelcarbonyl. Ähnliche Zusammenhänge zwischen CO-Volumen, Flüchtigkeit und Löslichkeit bestehen innerhalb der Reihe der Eisencarbonyle:

$\text{Fe(CO)}_5 \leftarrow$	$[\text{Fe(CO)}_4]_3 \leftarrow$	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$
CO-Vol. 19,8	19,2	17,8
Sehr flüchtig, leicht destillierbar	Im Hochvakuum wenig flüchtig	Nicht flüchtig
Sehr löslich in organischen Mitteln	Sehr wenig löslich in or- ganischen Mitteln, bes- ser in $\text{Fe(CO)}_5$	Unlöslich in organischen Mitteln und $\text{Fe(CO)}_5$

Die chemische Reaktionsfähigkeit ist dagegen hier durch die Konstitution bestimmt und erreicht beim trimeren Tetracarbonyl, das unter Bildung substituierter Carbonyle leicht mit Aminen (besonders Pyridin) oder Alkoholen reagiert, ein Maximum<sup>3)</sup>. — Auffallend ist noch das große CO-Volumen beim dimeren Cobalt-tetracarbonyl, das jedoch seiner sehr leichten Zersetzlichkeit entspricht.

<sup>1)</sup> Vgl. W. HIEBER u. K. RIES, Z. anorg. Chem. 180 (1929), 225, Tab. 6.

<sup>2)</sup> Vgl. Tab. I in der VI. Abhandlung.

<sup>3)</sup> W. HIEBER u. F. SONNENKALB, Ber. 61 (1928), 558; 63 (1930), 973.  
W. HIEBER u. E. BECKER, Ber. 63 (1930) (I., 5. u. 8. Abh., letztere im Druck).



Bezeichnend ist ferner bei den Amin-substituierten Eisencarbonylen<sup>1)</sup> die Engräumigkeit der sehr beständigen Verbindung  $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{en}_2$  (Tabelle 4), deren CO-Volumen noch unter dem des Di-Eisennonacarbonyls liegt, von dem sich die Verbindung direkt durch Ersatz von je 2 Mol Kohlenoxyd an jedem Eisenatom durch je 1 Mol koordinativ 2-wertiges Diamin ableitet. Das weiträumigere Di-Eisen-tripyridin-tetracarbonyl ist im Gegensatz zum Äthylen-diaminderivat bereits durch Löslichkeit in Pyridin, allgemein größere Reaktionsfähigkeit und Sauerstoffempfindlichkeit ausgezeichnet; durch Kohlenoxyd wird sogar das Pyridin unter Rückbildung von Penta-carbonyl substituiert (Pyridin-Kohlenoxyd = Gleichgewicht).

Tabelle 4

Substanz	$d_4^{25}$	Mol.-Vol. (25°)	Mol.-Vol Amin (aus Komplex.) <sup>2)</sup>	CO-Vol. subtraktiv
$\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{en}_2$ . . . . .	1,768	210,2	56	16,8
$\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{Pyr}_3$ . . . . .	1,569	293,6	65	21,1
$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}^{3)}$ . . . . .	3,373	109,2	—	22,0
$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . . . . .	4,020	159,2	Mol.-Vol. $\text{Hg}_2\text{X}_2$ 65,6	21,8; (22,7) <sup>4)</sup>
$\text{Fe}(\text{CO})_3\text{Hg}_2\text{J}_2$ . . . . .	5,244	151,6	} 85,2	19,8; (22,7) <sup>4)</sup>
$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}_2\text{J}_2$ . . . . .	4,657	176,7		22,9; (23,3) <sup>4)</sup>

Bei den Quecksilber-haltigen Eisencarbonylen tritt im Vergleich zu den reinen Eisencarbonylen eine Vergrößerung im Kohlenoxydvolumen ein, für die jedenfalls das Quecksilber verantwortlich zu machen ist, wie sich am Eisentetracarbonyl-Quecksilber zeigt. Das Kohlenoxydvolumen ist in diesen Verbindungen sehr ähnlich, wenn man es aus den Einzelatomen oder auch nach  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg} + \text{HgX}_2$  berechnet; die Molvolumina von  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}$  und  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  unterscheiden sich fast genau um das Molvolumen von  $\text{HgCl}_2$  (49,8), so daß die letztere Verbindung additiv als  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg} \cdot \text{HgCl}_2$  erscheint<sup>5)</sup>. Die Quecksilber-

<sup>1)</sup> W. HIEBER und F. SONNENKALB, l. c.

<sup>2)</sup> Vgl. W. HIEBER u. K. RIES, Z. anorg. u. allg. Chem. 180 (1929), 225, Tabelle 6.

<sup>3)</sup> H. HOCK u. H. STUHLMANN, Ber. 62 (1929), 431. Die Verbindung war nicht ganz analysenrein: Fe 14,48% gef.; 15,16% ber.

<sup>4)</sup> CO-Volumina subtraktiv berechnet aus den Einzelvolumina Fe, Hg, Halogen.

<sup>5)</sup> H. HOCK u. H. STUHLMANN, l. c. — Ähnlich, wenn auch nicht so scharf, für das Jodid  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg} \cdot \text{HgJ}_2$ , Mol.-Vol. additiv aus  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg} + \text{HgJ}_2$  (71,5) = 180,7, gef. 176,7.

haltigen Carbonyle sind jedenfalls nicht ohne weiteres mit den Eisencarbonylen und ihren Derivaten vergleichbar, sondern stellen nach ihren Eigenschaften — völlige Unlöslichkeit in allen Mitteln, hydrophobes Verhalten und sehr große Beständigkeit usw. — durchaus einen besonderen Verbindungstyp dar.

#### Zusammenfassung

1. Das Nullpunktsvolumen des Kohlenoxyds wird auf verschiedenen Wegen zu 25 extrapoliert; sein Volumen ist danach dem des Cyan- oder Jodions sehr ähnlich.

2. Bei den analog gebauten Hexacyano- und Carbonyl-pentacyanosalzen des 2- und 3-wertigen Eisens und Cobalts wird der Isosterismus zwischen CO und CN-Ion experimentell nachgewiesen.

3. Die Raumbeanspruchung des Kohlenoxyds in den Carbonyl-halogeniden des 2-wertigen Eisens und Platins ist nicht einwandfrei auf dieselbe Art durch subtraktive Berechnung aus Molvolumen und Salzvolumen zu ermitteln, wie es sonst für Neutralteile ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  usw.) in Komplexen geschieht. Volumwerte, die mit dem Normalvolumen des Kohlenoxyds in Einklang stehen, ergeben sich erst, wenn man dem halogenähnlichen Charakter des Kohlenoxyds Rechnung trägt, und im Sinne dieser Anschauung annimmt, daß sich Kohlenoxyd- und Halogenvolumen mehr oder weniger weitgehend ausgleichen.

4. Bei den monomeren, flüchtigen Metallcarbonylen sind Eigenschaften und Kohlenoxydvolumen im gleichen Sinne von der Stellung des Metallatoms im periodischen System abhängig. Stabilität und Kontraktion des Kohlenoxydvolumens gehen einander parallel.

5. Ähnliche Zusammenhänge, besonders zwischen Stabilität der Kohlenoxydverbindungen und Kohlenoxydvolumen, ergeben sich bei den polymeren und insbesondere den aminsubstituierten Eisencarbonylen.

6. Die Quecksilber-haltigen Eisencarbonyle sind als besondere Verbindungsgruppe charakterisiert, bei der die Anwesenheit des Quecksilbers eine Dilatation des Kohlenoxydvolumens bewirkt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir verbindlichst für die Unterstützung dieser Arbeit.

*Heidelberg, Chemisches Institut der Universität, 25. März 1930.*

Bei der Redaktion eingegangen am 27. März 1930.



## Zur Additivität der spezifischen Wärmen kristallisierter Verbindungen

Von G. TAMMANN und A. ROHMANN

Mit 3 Figuren im Text

Für die Ermittlung der Molekularkonstitution eines Kristalles ist die Additivität seiner spezifischen Wärme von Bedeutung. Wenn die spezifische Wärme eines binär zusammengesetzten Kristalles streng additiv zusammengesetzt ist aus denen seiner Komponenten, so ist daraus zu schließen, daß die Atome oder Atomkomplexe der Komponenten unabhängig voneinander im Gitter schwingen, und daß für ihre gekoppelten Schwingungen bei der Erwärmung keine Energie verbraucht wird, daß also solche Schwingungen im Gitter nicht vor sich gehen.

Ein Molekül ist ein sich selbständig bewogender Atomkomplex, und wenn in Kristallen nur die einzelnen Atome um ihre Gitterpunkte schwingen, und gekoppelte Schwingungen zwischen ihnen nicht vorkommen, so wäre damit erwiesen, daß die Kristalle nicht aus Molekülen, sondern aus Atomen aufgebaut sind. Gegen diese Annahme spricht aber vor allen Dingen die Tatsache, daß in isomorphen Kristallen nicht die Atome, sondern die Moleküle diffundieren. Jedenfalls gilt das für Kristalle mit homöopolarer Bindung, während in Kristallen mit heteropolaren Bindungen die Frage auf diesem Wege nicht entschieden werden kann.

Man ist gewöhnlich geneigt anzunehmen, daß die Additivität der spezifischen Wärmen sehr nahezu erfüllt ist, und daher glaubt man auch, daß die Energie der Molekülschwingungen in dem Gitter zu vernachlässigen ist. Geht man aber von den spezifischen Wärmen zu dem Wärmeinhalt, den Integralwerten, über, so bemerkt man, daß die Summe der Wärmeinhalte der Komponenten minus dem Wärmeinhalt der Verbindung durchaus nicht verschwindend klein ist, sondern recht beträchtliche Werte hat. Hieraus ist allerdings noch nicht der Schluß zu ziehen, daß diese Differenzen den gekoppelten Atomschwingungen zuzuschreiben sind, denn die Gitter der beiden Komponenten und der Verbindung können verschiedener Art sein,

und auch bei gleicher Art sind ihre Gitterparameter und dementsprechend auch die Schwingungszahlen und Amplituden der Schwingungen beider Atomarten im Gitter der Verbindung verschieden von denen in den Gittern der Komponenten.

Bei der Additivität der spezifischen Wärmen für Salze (Chloride, Oxyde, Sulfide) steht man außerdem vor der Schwierigkeit, dem nicht metallischen Bestandteil einen hypothetischen Wert der spezifischen Wärme zuzuschreiben, der ihm im freien Zustande nicht zukommt, sondern nur in der Verbindung, und den schon KOPP als „derzeitigen“ Wert der spezifischen Wärme bezeichnete.

Günstiger liegen die Verhältnisse bei dem Vergleich der spezifischen Wärmen zweier Metalle im unverbundenen Zustande mit der ihrer Verbindung. Hierfür liegt außerdem ein Beobachtungsmaterial vor, für das die Additivität der spezifischen Wärmen schon geprüft wurde, wobei sich herausstellte, daß hierbei nicht unerhebliche Abweichungen auftreten<sup>1)</sup>.

Die mittlere spezifische Wärme der Verbindung kann sowohl größer sein als der nach der Mischungsregel aus den spezifischen Wärmen der Komponenten berechnete Wert (bei den von SCHIMPF untersuchten 29 Verbindungen trifft dies im Temperaturbereich von 17° bis 100° in 10, von 17° bis -79° in 7 und von 17° bis -190° in 9 Fällen zu), oder es gilt die umgekehrte Beziehung (nach SCHÜBEL im Temperaturintervall von 18° bis 100° in 8 von 14, von 18° bis 200° und von 18° bis 300° in 7 von 12, von 18° bis 400° in 6 von 9 und von 18° bis 500° in 4 von 7 Fällen).

Vergleicht man die spezifischen Wärmen der Komponenten mit der der Verbindung, so übersieht man noch nicht die absoluten Abweichungen in den Wärmegehalten der Komponenten und Verbindungen, und gerade diese Abweichungen in Kalorien können uns erst eine Vorstellung über die Gültigkeit der Additivität geben.

Da wir zur Zeit die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur für viele Stoffe genau kennen, was früher nicht der Fall war, so ist der Vergleich der Wärmeinhalte der Komponenten und der Verbindungen in weiten Temperaturintervallen und sogar von  $T = 0^\circ$  bis  $T = 700^\circ$  möglich. Um die Energiedifferenz der Komponenten und ihrer Verbindungen zu erfahren, müssen zur Bildungswärme der Verbindung die Differenzen ihrer Wärmeinhalte addiert werden.

<sup>1)</sup> H. SCHIMPF, Z. phys. Chem. 71 (1910), 257. P. SCHÜBEL, Z. anorg. Chem. 87 (1914), 81.



Im folgenden sind aus den mittleren spezifischen Wärmen der Komponenten die Steigerungen der Wärmeinhalte pro 1 g Atom für Temperatursteigerungen um je 100° berechnet, Tab. 1, und dieselbe Rechnung ist auch für je 1 g Mol der Verbindungen durchgeführt, Tab. 2, Zeile 2.

Aus diesen Werten sind dann die Differenzen des Anwachsens der Wärmeinhalte der Komponenten und der Verbindungen berechnet, und diese Werte und ihre Summen für bestimmte Temperaturintervalle, welche also die Abweichungen von der Additivität der Wärmeinhalte angeben, sind in den Tabellen 3 und 4 aufgeführt. Schließlich wurden auch die Wärmeinhalte für die Komponenten und Verbindungen von  $T = 0$  bis  $T = 573^\circ$  ermittelt, in der Tab. 5 sind ihre Differenzen in Gramm cal angegeben, aus denen die z. T. sehr großen Abweichungen von der Additivität zu ersehen sind.

Tabelle 1

Anwachsen des Wärmeinhaltes bei Temperatursteigerungen um je 100°  
in cal pro 1 g Atom

	— 200° bis —100°	— 100° bis 0°	0° bis 100°	100° bis 200°	200° bis 300°	300° bis 400°	400° bis 500°
Mg	427,55	539,90	600,95	619,92	636,94	635,97	—
Al	365,17	512,97	581,58	601,43	616,27	635,51	644,31
Si	191,37	421,46	487,68	—	—	—	—
Cr	307,38	485,77	570,29	593,43	607,48	619,96	630,88
Ni	384,36	548,07	635,89	665,43	695,36	737,02	741,72
Co	451,71	536,04	612,40	641,59	656,93	681,10	705,87
Cu	425,27	544,80	591,98	605,82	617,28	634,42	639,51
Zn	482,43	566,76	609,79	625,59	639,32	—	—
Ag	511,27	578,24	606,83	617,07	624,63	630,02	645,12
Sn	531,78	608,93	655,82	692,02	—	—	—
Sb	488,42	589,51	608,39	613,87	621,18	626,05	632,14
Au	524,55	575,82	607,38	—	—	—	—
Bi	645,81	530,86	634,32	701,60	—	—	—

Tabelle 2

Anwachsen des Wärmeinhaltes für die Verbindungen pro 1 g Mol in der Zeile 2,  
in der Zeile 1 die analogen Werte für die Komponenten

	— 200° bis —100°	— 100° bis 0°	0° bis 100°	100° bis 200°	200° bis 300°	300° bis 400°	400° bis 500°
CuMg <sub>2</sub> {	1509,35 1446,39	1682,67 1627,05	1798,79 1766,19				
Cu <sub>2</sub> Mg {	1509,88 1481,28	1681,41 1652,53	1791,00 1756,18	1831,56 1790,26	1871,50 1825,09	1922,81 1869,02	— 1923,54
Cu <sub>3</sub> Al {	1967,82 1919,94	2209,57 2170,27	2364,16 2324,82	2418,89 2372,71	2468,11 2416,25	2538,77 2453,25	2562,84 2503,42

Tabelle 2 (Fortsetzung)

		– 200° bis – 100°	– 100° bis 0°	0° bis 100°	100° bis 200°	200° bis 300°	300° bis 400°	400° bis 500°
CuAl	{	960,88 919,89	1089,47 1058,41	1177,03 1162,10	1207,25 1186,07	1233,55 1209,61	1269,93 1231,34	1283,82 —
CuAl <sub>2</sub>	{	1418,29 1413,65	1618,89 1623,99	1760,49 1757,95	1808,68 1804,95	1849,82 1839,03	1905,44 1868,41	1928,13 1891,91
Cu <sub>3</sub> Sb	{	2070,69 2178,20	2268,44 2371,95	2402,12 2492,27	2431,33 2546,96	2473,02 2575,08	2529,31 2593,83	2550,67 —
Cu <sub>2</sub> Sb	{	1567,22 1615,62	1708,39 1757,52	1808,56 1848,38	1825,51 1879,50	1855,74 1924,31	1894,89 —	1911,16 —
AgMg	{	1056,36 995,47	1150,34 1097,26	1211,24 1172,62	1236,99 1205,66	1261,57 1229,49	1283,99 1247,97	— 1271,76
Ag <sub>3</sub> Al	{	2117,67 2103,66	2296,51 2271,95	2405,56 2396,42	2452,64 2454,27	2490,16 2499,85	2525,57 2538,42	2579,67 2559,45
Ag <sub>2</sub> Al	{	1564,25 1555,90	1707,48 1708,82	1798,09 1820,48	1835,57 1856,89	1865,53 1886,01	1895,55 1914,91	1934,55 1941,84
Ag <sub>3</sub> Sb	{	2220,54 2249,47	2355,38 2414,29	2443,52 2465,51	2465,08 2494,46	2495,07 2556,83	2516,11 —	2567,50 —
AuMg <sub>3</sub>	{	2068,87 1866,81	2279,59 2120,76	2425,62 2326,08				
AuMg <sub>2</sub>	{	1565,93 1440,62	1710,28 1610,25	1821,51 1765,13				
AuMg	{	1062,99 994,63	1148,97 1103,17	1217,39 1191,78				
MgZn <sub>2</sub>	{	1589,40 1538,20	1723,59 1682,40	1824,75 1791,72	1871,10 1832,81	1915,58 1873,13		
Al <sub>3</sub> Mg <sub>4</sub>	{	3383,99 3326,81	3833,50 3775,85	4176,24 4100,15				
Mg <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub>	{	2629,38 2532,48	2860,51 2845,87	3089,77 2994,66				
Mg <sub>2</sub> Si	{	1333,06 1267,85	1534,82 1505,62	1703,48 1679,73				
ZnSb	{	1103,51 1098,69	1169,43 1203,50	1249,28 1250,30				
Co <sub>2</sub> Sn	{	1558,21 1561,82	1727,06 1739,30	1894,78 1897,85	1975,20 1968,85			
Ni <sub>3</sub> Sn	{	2061,02 1995,39	2337,14 2228,23	2574,11 2408,03	2688,31 2466,97			
CoSb	{	1045,60 1032,20	1143,20 1135,24	1254,95 1223,79				
SbCr	{	978,96 1008,10	1098,51 1145,41	1225,39 1274,03				
Ni <sub>2</sub> Si	{	1309,48 1297,15	1558,80 1528,36	1772,14 1688,43				
NiSi	{	818,33 813,62	985,50 981,90	1133,70 1105,94				
Ni <sub>4</sub> Mg	{	— —	— —	1882,84 1778,08	1950,78 1856,01	2027,66 1898,51	2128,01 1933,93	— 1955,18



Tabelle 3

Überschuß des Anwachsens des Wärmeinhaltes bei den Komponenten gegenüber dem der Verbindung in cal pro g Mol

	- 200° bis - 100°	- 100° bis 0°	- 200° bis 0°		- 200° bis - 100°	- 100° bis 0°	- 200° bis 0°
CuMg <sub>2</sub>	+ 62,96	+ 55,62	+118,58	AuMg	+ 68,36	+ 45,80	+114,16
Cu <sub>2</sub> Mg	+ 28,60	+ 28,88	+ 57,48	MgZn <sub>2</sub>	+ 51,20	+ 41,19	+ 92,39
Cu <sub>3</sub> Al	+ 47,88	+ 39,30	+ 87,18	Al <sub>3</sub> Mg <sub>4</sub>	+ 57,18	+ 57,65	+114,83
CuAl	+ 40,99	+ 31,06	+ 72,05	Mg <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub>	+ 96,90	+ 14,64	+111,54
CuAl <sub>2</sub>	+ 4,64	- 5,10	- 0,46	Mg <sub>2</sub> Si	+ 65,21	+ 29,20	+ 94,41
Cu <sub>3</sub> Sb	-107,51	-103,51	-211,02	ZnSb	+ 4,82	- 34,07	- 29,25
Cu <sub>2</sub> Sb	- 48,40	- 49,13	- 97,53	Co <sub>2</sub> Sn	- 3,61	- 12,24	- 15,85
AgMg	+ 60,89	+ 53,08	+113,97	Ni <sub>3</sub> Sn	+ 65,63	+108,91	+174,54
Ag <sub>3</sub> Al	+ 14,01	+ 24,56	+ 38,57	CoSb	+ 13,40	+ 7,96	+ 21,36
Ag <sub>2</sub> Al	+ 9,35	- 1,34	+ 8,01	SbCr	- 29,14	- 46,90	- 76,04
Ag <sub>3</sub> Sb	- 28,93	- 58,91	- 87,84	Ni <sub>2</sub> Si	+ 12,33	+ 30,44	+ 42,77
AuMg <sub>3</sub>	+202,06	+158,83	+360,89	NiSi	+ 4,71	+ 3,60	+ 8,31
AuMg <sub>2</sub>	+125,31	+100,03	+225,34				

Tabelle 4

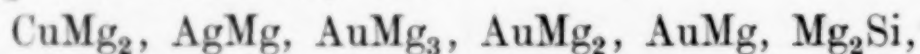
Überschuß des Anwachsens des Wärmeinhaltes bei den Komponenten gegenüber dem der Verbindung in cal pro g Mol

	0° bis 100°	100° bis 200°	200° bis 300°	300° bis 400°	400° bis 500°	- 200° bis 100°	- 200° bis 300°
CuMg <sub>2</sub>	+ 32,60	—	—	—	—	+151,18	—
Cu <sub>2</sub> Mg	+ 34,82	+ 41,30	+ 46,41	+ 53,79	—	+ 92,30	+180,01
Cu <sub>3</sub> Al	+ 39,34	+ 46,18	+ 51,86	+ 85,52	+59,42	+126,52	+224,56
CuAl	+ 14,93	+ 21,18	+ 23,94	+ 38,59	—	+ 86,98	+132,10
CuAl <sub>2</sub>	+ 2,54	+ 3,73	+ 10,79	+ 37,03	+36,22	+ 2,08	+ 16,60
Cu <sub>3</sub> Sb	- 90,15	-115,63	-102,06	- 64,52	—	-301,17	-518,86
Cu <sub>2</sub> Sb	- 39,83	- 53,99	- 68,57	—	—	-137,36	-261,92
AgMg	+ 38,62	+ 31,33	+ 32,11	+ 36,02	—	+152,59	-216,03
Ag <sub>3</sub> Al	+ 9,14	- 1,63	- 9,69	- 12,85	+20,22	+ 47,71	+ 36,39
Ag <sub>2</sub> Al	- 22,39	- 21,32	- 20,48	- 19,36	- 7,29	- 14,38	- 56,18
Ag <sub>3</sub> Sb	- 21,99	- 29,38	- 61,76	—	—	-109,83	-200,97
AuMg <sub>3</sub>	+ 99,54	—	—	—	—	+460,43	—
AuMg <sub>2</sub>	+ 56,38	—	—	—	—	+281,72	—
AuMg	+ 25,61	—	—	—	—	+139,77	—
MgZn <sub>2</sub>	+ 33,03	+ 38,29	+ 42,45	—	—	+125,42	+206,16
Al <sub>3</sub> Mg <sub>4</sub>	+ 76,09	—	—	—	—	+190,92	—
Mg <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub>	+ 95,11	—	—	—	—	+206,65	—
Mg <sub>2</sub> Si	+ 23,75	—	—	—	—	+118,16	—
ZnSb	- 1,02	—	—	—	—	- 30,27	—
Co <sub>2</sub> Sn	- 3,07	+ 6,35	—	—	—	- 18,92	—
Ni <sub>3</sub> Sn	+166,65	+221,34	—	—	—	+341,19	—
CoSb	+ 31,16	—	—	—	—	+ 52,52	—
SbCr	- 48,64	—	—	—	—	-124,68	—
Ni <sub>2</sub> Si	+ 83,71	—	—	—	—	+126,48	—
NiSi	+ 27,76	—	—	—	—	+ 36,07	—
Ni <sub>2</sub> Mg	+104,76	+ 94,77	+129,15	+194,08	—	—	—

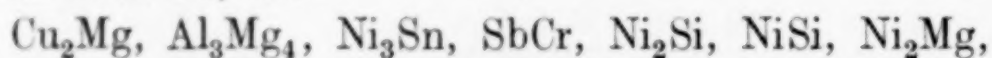
Die Zunahme der Summe der Atomwärmen der Komponenten ist in 18 Fällen größer als die Zunahme der Molekularwärme der Ver-

bindung und in 7 Fällen kleiner, und bei  $\text{Ag}_3\text{Al}$  tritt bei  $100^\circ$  eine Umkehr dieser Beziehung ein.

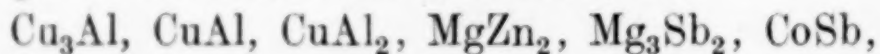
Mit wachsender Temperatur nehmen die Differenzen zwischen den Zunahmen des Wärmeinhalts der Komponenten und dem ihrer Verbindung in 6 Fällen ab, bei:



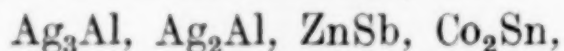
in 7 Fällen aber zu, bei:



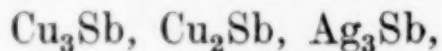
in 6 Fällen gehen sie durch ein Minimum, bei:



und in 4 Fällen tritt ein Maximum auf, bei:



und schließlich schwanken bei den 3 Antimonverbindungen:



die negativen Differenzen unregelmäßig zwischen verhältnismäßig weiten Grenzen.

#### Die Gesamtwärmeinhalte der Komponenten und der Verbindungen

Für eine Reihe von Metallen sind die spezifischen Wärmen von etwa  $T = 20^\circ$  bis  $T = 600^\circ$  bekannt, für die Metallverbindungen

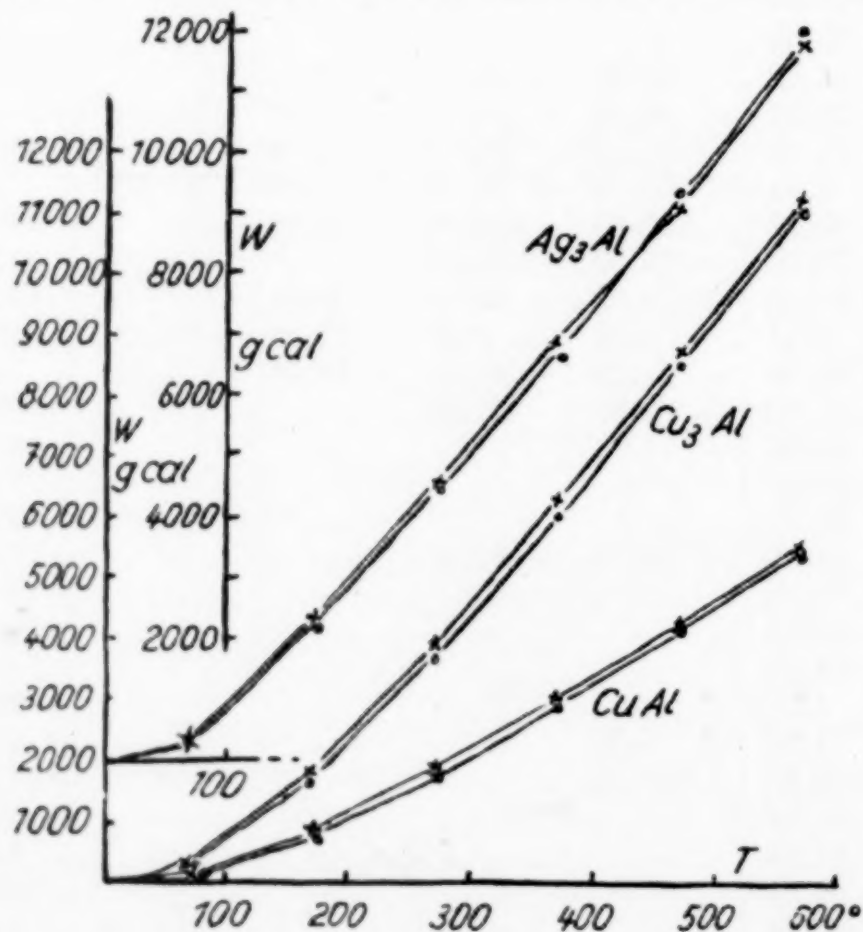


Fig. 1

aber nur von  $T = 120^\circ$  an. Da die Unterschiede der Summen der wahren spezifischen Atomwärmen der Komponenten und die der



wahren spezifischen Molekularwärmen der Verbindungen mit sinkender Temperatur abnehmen, so kann man, wenn die Abhängigkeit der

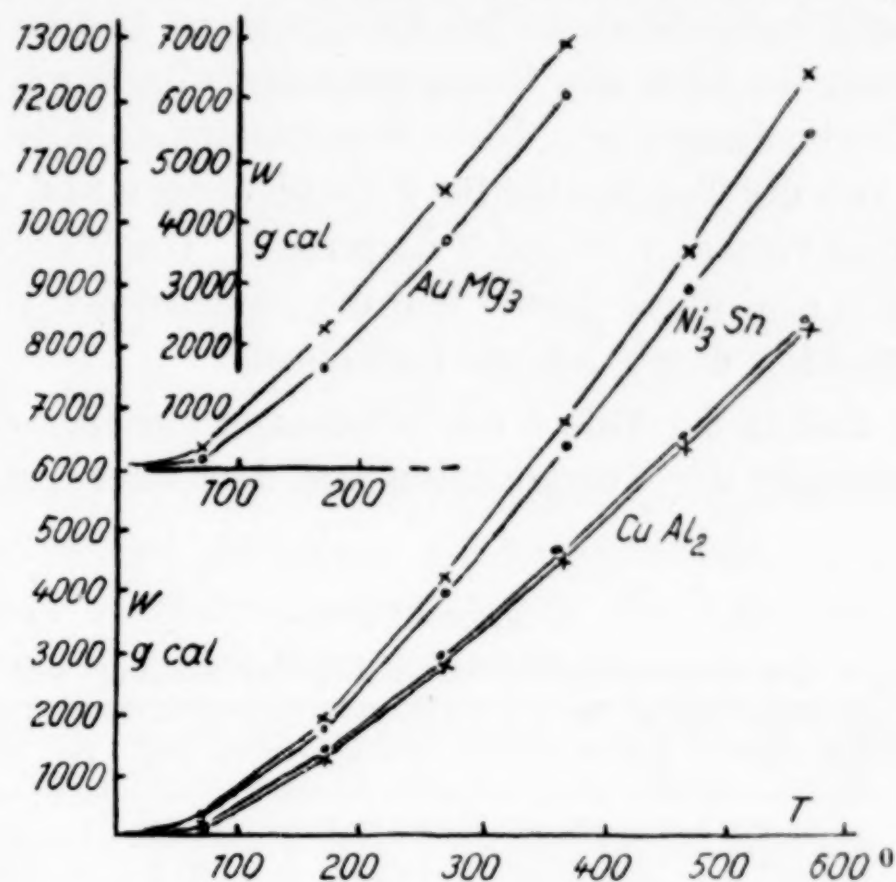


Fig. 2

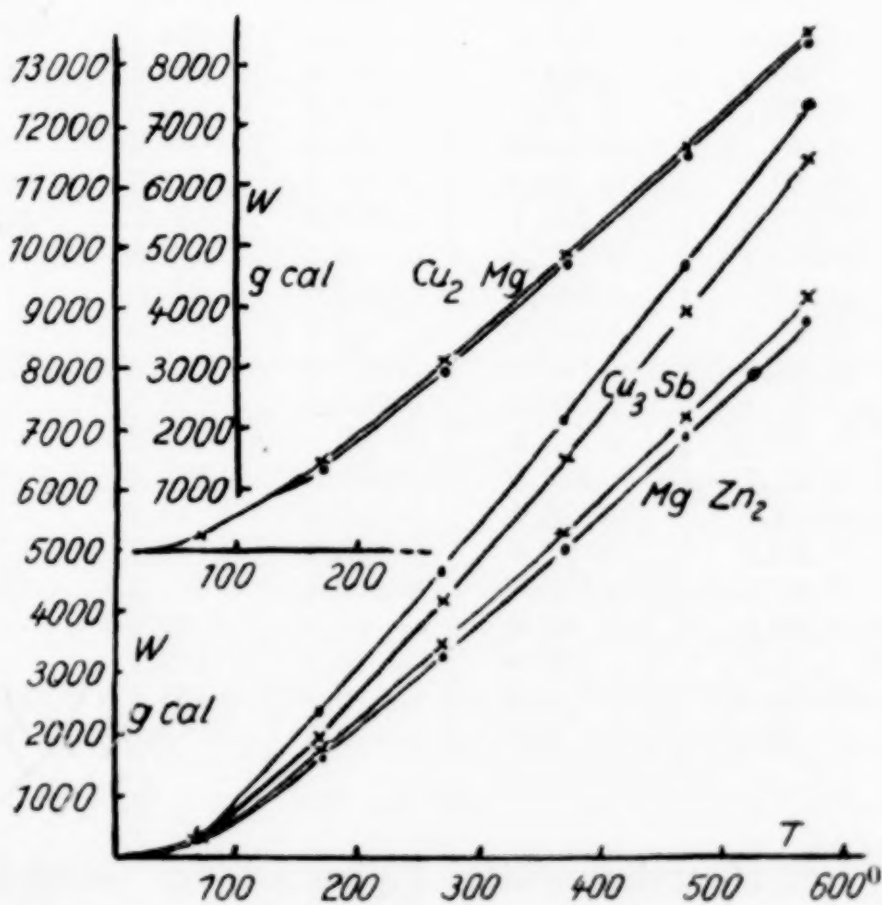


Fig. 3

Summe der Atomwärmen der Komponenten von der Temperatur bekannt ist, die Molekularwärme der Verbindungen graphisch extra-

polieren, indem man ihre Kurve sich proportional mit abnehmender Temperatur der der Summe der Komponenten nähern läßt. Die Flächeninhalte unter diesen beiden Kurven bis zu bestimmten Temperaturen geben für diese die Gesamtwärmeinhalt der Komponenten und ihrer Verbindungen an. Diese Gesamtwärmeinhalt sind in Abhängigkeit von der Temperatur für 9 Verbindungen und ihre Komponenten in den Figuren 1, 2 und 3 dargestellt. Die Wärmeinhalt der Verbindungen sind durch Kreise und die Summen der Wärmeinhalt der Komponenten durch Kreuze bezeichnet.

Ferner sind in der Tab. 5 die Differenzen zwischen den Summen der Wärmeinhalt der Komponenten und dem ihrer Verbindung angegeben.

Tabelle 5

Die Änderungen des Gesamtwärmeinhalt bei der Bildung der Verbindungen

	Bei $-200^{\circ}$	Bei $-100^{\circ}$	Bei $0^{\circ}$	Bei $100^{\circ}$	Bei $200^{\circ}$	Bei $300^{\circ}$
$\text{CuMg}_2$	+ 54,4	+ 226,6	+ 419,8	+ 434,2	—	—
$\text{Cu}_2\text{Mg}$	+ 16,7	+ 43,3	+ 80,5	+ 97,9	+ 72,2	+ 37,7
$\text{Cu}_3\text{Al}$	+ 13,3	+ 229,4	+ 275,6	+ 287,4	+ 244,1	+ 232,4
$\text{CuAl}$	+ 13,6	+ 46,1	+ 77,9	+ 32,6	+ 12,9	+ 12,7
$\text{CuAl}_2$	+ 10,9	— 64,8	— 66,7	— 119,4	— 157,7	— 162,3
$\text{Cu}_3\text{Sb}$	— 175,8	— 410,1	— 514,1	— 624,1	— 785,0	— 910,5
$\text{Cu}_2\text{Sb}$	— 55,3	— 151,1	— 197,6	— 253,7	— 346,3	— 419,4
$\text{AgMg}$	+ 32,7	+ 46,1	+ 108,2	+ 133,7	—	—
$\text{Ag}_3\text{Al}$	0	+ 40,7	+ 67,5	+ 25,8	— 4,2	— 9,0
$\text{Ag}_2\text{Al}$	— 39,5	— 32,2	— 35,4	— 102,3	— 136,2	— 140,1
$\text{Ag}_3\text{Sb}$	— 181,0	— 207,7	— 257,3	— 326,0	— 359,7	— 435,6
$\text{AuMg}_3$	+ 211,7	+ 627,5	+ 779,4	+ 809,5	—	—
$\text{AuMg}_2$	+ 127,0	+ 365,5	+ 480,5	+ 507,0	—	—
$\text{AuMg}$	+ 26,5	+ 153,7	+ 218,9	+ 232,0	—	—
$\text{MgZn}_2$	+ 64,0	+ 181,1	+ 263,0	+ 283,4	+ 320,3	+ 336,5
$\text{Al}_3\text{Mg}_4$	0	+ 176,3	+ 240,5	+ 195,0	—	—
$\text{Mg}_3\text{Sb}_2$	— 32,5	+ 2,5	+ 50,7	+ 56,3	—	—
$\text{Mg}_2\text{Si}$	+ 41,7	+ 237,8	+ 295,6	+ 287,1	—	—
$\text{ZnSb}$	— 1,1	+ 35,4	+ 32,4	+ 11,4	—	—
$\text{Co}_2\text{Sn}$	— 72,1	— 95,4	— 125,6	— 148,7	— 171,4	— 200,4
$\text{Ni}_3\text{Sn}$	0	+ 132,6	+ 235,4	+ 391,2	+ 619,7	+ 900,3
$\text{CoSb}$	— 46,6	— 62,8	— 47,8	— 25,4	—	—
$\text{SbCr}$	— 8,7	— 50,8	— 88,2	— 159,7	—	—
$\text{Ni}_2\text{Si}$	— 3,1	— 31,4	— 9,5	+ 61,4	+ 219,1	+ 370,2
$\text{NiSi}$	+ 2,0	— 1,0	— 9,9	+ 9,9	+ 66,0	+ 103,3

In 14 von 25 untersuchten Fällen ist der Gesamtwärmeinhalt der Verbindung kleiner als die Summe der Wärmeinhalt der Komponenten, die Differenz +, in 8 Fällen ist er größer, die Differenz —, und in 3 Fällen wechselt ihre Differenz das Vorzeichen. Die Differenzen zwischen den Summen der Wärmeinhalt der Kom-



ponenten und dem Wärmeinhalt der Verbindung nehmen mit steigender Temperatur meistens zu, und zwar erreichen sie häufig recht beträchtliche Werte — bis zu 900 cal., 7,9% des gesamten Wärmeinhalts — so daß von einer Additivität der Wärmeinhalte nicht die Rede sein kann.

Ein mehr oder weniger deutliches Maximum in der Abhängigkeit obiger Differenzen von der Temperatur liegt in 8 Fällen vor, bei  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  ist ein Minimum vorhanden. Nur in 6 Fällen, bei  $\text{Cu}_2\text{Mg}$ ,  $\text{CuAl}$ ,  $\text{Ag}_3\text{Al}$ ,  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$ ,  $\text{ZnSb}$  und  $\text{CoSb}$ , liegen die Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen.

Wenn in allen Fällen der Wärmeinhalt der Verbindungen größer wäre als die Summe derjenigen der Komponenten, so könnte man den Überschuß als Energiebetrag für die Molekülschwingungen ansprechen, doch trifft das durchaus nicht zu.

Ebensowenig ist es zur Zeit möglich (da noch zu wenige Bestimmungen des Typus und der Parameter der Gitter der Verbindungen vorliegen), durch Vergleich des Gitters der Verbindung mit denen der sie zusammensetzenden Elemente, allgemeinere Beziehungen zwischen diesen Größen und den Abweichungen vom Kopp'schen Gesetz festzustellen.

Es läßt sich nur in Einzelfällen folgendes sagen: die sehr geringen Abweichungen vom Kopp'schen Gesetz beim  $\text{Ag}_3\text{Al}$  können ihren Grund haben in der Gleichheit der Gittertypen der Komponenten (Ag flächenzentriert kubisch,  $a = 4,07 \text{ \AA}$ ; Al flächenzentriert kubisch,  $a = 4,04 \text{ \AA}$ ) mit dem Gittertypus der Verbindung (kubisch,  $a = 6,92 \text{ \AA}$ ); doch kann das Kopp'sche Gesetz ebensogut erfüllt sein, wenn keine Gleichheit der Gittertypen vorliegt, wie im Falle des  $\text{CuAl}$  (rhomboedrisch,  $a = 3,89 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 94,6^\circ$ , Cu flächenzentriert kubisch,  $a = 3,61 \text{ \AA}$ ), und des  $\text{CuMg}$  (flächenzentriert kubisch,  $a = 7,0223 \text{ \AA}$ ; Mg hexagonal dichteste Packung,  $a = 3,20 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,20 \text{ \AA}$ ), und es können endlich starke Abweichungen vom Kopp'schen Gesetz vorhanden sein, auch wenn die Gittertypen die gleichen sind, wofür  $\text{MgZn}_2$  mit einem Unterschied in den Wärmegehalten von  $+336,5 \text{ cal}$  bei  $+300^\circ$  ein Beispiel bildet ( $\text{MgZn}_2$  hexagonal,  $a = 5,16 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,48 \text{ \AA}$ , Zn hexagonal dichteste Packung,  $a = 2,64 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,93 \text{ \AA}$ ).

Wenn bei der Bildung der Verbindung der innere Druck zunimmt, so müßte das Volumen abnehmen, und dasselbe würde für den Wärmeinhalt zu erwarten sein. Berechnet man aus den Dichten der Ver-

bindungen und Komponenten ihre spezifischen Mol- oder Atomvolumina, so findet man, wie aus der Tabelle zu ersehen ist, daß bei 20° eine Volumverkleinerung bei der Bildung der Verbindung eintritt, und daß eine Verkleinerung des Wärmeinhalts auftritt:

	Summe der Atomvolumina	Molekular- volum	$\Delta V \text{ cm}^3$	$\Delta W \text{ cal}$
$\text{Mg}_3\text{Al}_2$	85,89	82,88	— 3,01	— 247
$\text{MgZn}_2$	32,30	30,23	— 2,07	— 157
$\text{Ni}_2\text{Si}$	25,33	20,20	— 5,13	— 30

Zwischen den Volumänderungen bei der Bildung der Verbindung und den Abweichungen vom Kopp'schen Gesetz besteht also die zu erwartende Beziehung.

**Göttingen**, *Physikalisch-chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 26. März 1930.



## Die Kristallstruktur des Niob

VON KARL MEISEL

Niob soll nach einer Untersuchung von S. v. OLSHAUSEN<sup>1)</sup> kubisch-flächenzentriert kristallisieren. Dies Ergebnis ist auffallend, weil die Nachbarn Vanadium und Tantal kubisch-raumzentriert aufgebaut sind.

Gelegentlich einer anderen Untersuchung des hiesigen Institutes stellte Herr Dr. FETKENHEUER (Berlin-Siemensstadt) freundlicherweise recht reines Nb zur Verfügung, so daß es möglich war, den v. OLSHAUSEN'schen Befund nachzuprüfen.

An Material lag vor:

Präparat 1<sup>2)</sup>: Nb-Pulver.

Analyse: 99,1% Nb, 0,10% Ta,  
frei von Ti, hydridhaltig.

Präparat 2<sup>3)</sup>: Nb-Pulver wie Präparat 1, jedoch 2½ Stunden im Hochvakuum bei 1050° entgast.

Analyse: 98,94% Nb, Rest 0.

Präparat 3<sup>2)</sup>: Regulinisches Nb, im Stahlmörser möglichst gepulvert. Ta wahrscheinlich maximal 0,2%  
 $d = 8,55$ .<sup>4)</sup>

Von diesen 3 Präparaten wurden Debyeaufnahmen gemacht. Die Pulverstäbchen wurden durch Zusammendrücken in 0,4 mm Glaskapillaren mit einer Spur Paraffin geformt und dann herausgedrückt. Die Aufnahme erfolgte in einer normalen Debyekamera mit Cu<sub>K</sub>-Strahlung eines Seemann-Haddingrohrs. Während der Aufnahmen wurden die Stäbchen gedreht. Filmdurchmesser = 57,6 mm. Belichtungszeit 5 Stunden.

Die Vermessung der 3 Diagramme ist in Tabelle 1 zusammengestellt.  $e$  ist der Abstand symmetrischer Debyelinien auf dem Film

<sup>1)</sup> S. v. OLSHAUSEN, Z. Kristallogr. **61** (1925), 461 ff.

<sup>2)</sup> Nach Angaben Dr. FETKENHEUER's.

<sup>3)</sup> Hergestellt und analysiert von Herrn Dipl.-Ing. H. FENDIUS (Hannover).

<sup>4)</sup> Dichtebestimmung von Herrn Dipl.-Ing. H. FENDIUS (Hannover).

in Millimetern gemessen. Es zeigt sich, daß alle stärkeren Linien auf allen 3 Filmen erscheinen, daß aber die Präparate 1 und 2 außerdem noch eine Reihe schwacher Linien enthalten. Das ist zu erwarten, weil Präparat 1 und 2 Fremdstoffe enthalten.

Tabelle 1

Nr.	Präparat 1		Präparat 2		Präparat 3	
	<i>e</i>	<i>l</i>	<i>e</i>	<i>l</i>	<i>e</i>	<i>l</i>
1	34,2	s —	—	—	—	—
2	35,3	m —	35,3	m —	35,2	m —
3	38,0	m	—	—	—	—
4	39,4	st +	39,3	st +	39,2	st +
5	50,7	s —	50,5	s —	50,4	s —
6	54,4	s —	—	—	—	—
7	56,5	m +	56,5	m +	56,3	m +
8	60,4	s —	—	—	—	—
9	62,9	m —	62,8	m —	62,5	m —
10	68,0	m —	—	—	—	—
11	70,6	st	70,6	st	70,3	st
12	73,9	s —	73,8	s —	73,3	s —
13	80,6	s	—	—	—	—
14	83,4	m +	83,3	m +	83,0	m +
15	84,0	s —	84,0	s —	83,7	s
16	92,0	s	—	—	—	—
17	—	—	94,5	s —	—	—
18	96,0	st —	96,0	st —	95,6	st —
19	104,9	s	104,7	s	104,3	s
20	—	—	106,7	s —	—	—
21	108,6	m —	108,5	m —	108,2	m —
22	—	—	110,5	s —	—	—
23	116,2	m	—	—	—	—
24	122,6	st +	122,5	st +	121,9	st +
25	127,2	m —	127,2	m —	126,7	m —
26	138,8	m —	138,3	m —	137,3	m —

Zur Strukturbestimmung wurden alle Linien benutzt, die auf allen 3 Diagrammen vertreten sind und zwar nach den Messungen an Präparat 3, da dies das reinste war. Die Rechnungswerte gibt Tabelle 2 wieder. Es reflektieren nur die Ebenen, die dem Wolframtyp entsprechen, d. h. nur solche, für die  $h + k + l = \text{gerade}$  ist.

Tabelle 2

Nr.	<i>e</i> in mm	$\theta/2$ in °C	$\sin^2 \theta/2$	<i>h k l</i>	$h^2 + k^2 + l^2$	$\sin^2 \theta/2$		<i>I</i> <sub>gesch.</sub>	<i>I</i> <sub>ber.</sub>
						$\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a}$	$\beta$		
2	35,2	17,1	0,087	(110) $\beta$	2	—	0,0435	m —	
4	39,2	19,1	0,107	(110) $\alpha$	2	0,0535	—	st +	13,0
5	50,4	24,7	0,175	(200) $\beta$	4	—	0,0438	s —	
7	56,3	27,6	0,215	(200) $\alpha$	4	0,0538	—	m +	3,0
9	62,5	30,8	0,262	(211) $\beta$	6	—	0,0437	m —	
11	70,3	34,6	0,323	(211) $\alpha$	6	0,0538	—	st	7,4



Tabelle 2 (Fortsetzung)

$\lambda$ Å	$e$ in mm	$\vartheta/2$ in °C	$\sin^2 \vartheta/2$	$h k l$	$h^2 + k^2 + l^2$	$\frac{\sin^2 \vartheta/2}{h^2 + k^2 + l^2}$		$I_{\text{gesch.}}$	$I_{\text{ber.}}$
						$\alpha$	$\beta$		
12	73,3	36,1	0,347	(220) $\beta$	8	—	0,0438	s —	
14	83,0	41,0	0,430	(220) $\alpha$	8	0,0538	—	m +	2,5
15	83,7	41,4	0,438	(310) $\beta$	10	—	0,0438	s —	
18	95,6	47,3	0,540	(310) $\alpha$	10	0,0540	—	st —	4,7
19	104,3	51,7	0,616	(321) $\beta$	14	—	0,0440	s	
21	108,2	53,5	0,647	(222) $\alpha$	12	0,0539	—	m —	1,6
24	121,9	60,4	0,756	(321) $\alpha$	14	0,0540	—	st +	11,1
25	126,7	62,8	0,792	(330) $\beta$ /(411) $\beta$	18	—	0,0440	m —	
26	137,3	68,2	0,864	(400) $\alpha$	16	0,0540	—	m —	1,7

$$\left. \begin{array}{l} \text{Aus den } \alpha\text{-Linien } a = 3,309 \\ \text{Aus den } \beta\text{-Linien } a = 3,310 \end{array} \right\} a = 3,31 \text{ Å}$$

Zur Bestätigung wurden die vom Wolframtyp zu erwartenden Intensitäten der  $\alpha$ -Linien mit den geschätzten Schwärzungen verglichen. Es wurde angesetzt

$$I_{hkl} \sim F^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2 \sin \vartheta} \cdot z,$$

worin  $z$  die Häufigkeitszahl der betreffenden Ebene,  $\frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2 \sin \vartheta}$  den BRAGG'schen Winkelfaktor<sup>1)</sup>,  $F$  den Amplitudenfaktor aus dem Wolframtyp darstellt. Bei der Berechnung der  $F$ -Werte wurden Atomfaktoren nach dem HARTREE'schen Modell<sup>2)</sup> benutzt. Die letzte Spalte der Tabelle 2 gibt die so berechneten Werte, durch 10000 dividiert. Das Parallelgehen mit den geschätzten Schwärzungen ist unverkennbar.

Die Gitterkonstante  $a$  wird aus den Werten der Tabelle 2 zu 3,31 Å gefunden. Das ergibt eine Dichte von 8,50 gegenüber der an Präparat 3 gemessenen von 8,55. Die Genauigkeit der Gitterkonstante beträgt nach Schätzung etwa 1,5%.

Die hier gefundenen Werte stehen im Widerspruch zu denen S. v. OLSHAUSEN's. Aus der näheren Beschreibung kann vermutet werden, daß damals überhaupt nicht reines Nb zur Untersuchung gekommen ist. Möglich erscheint, daß ein „Mischkristall“ mit Al vorlag. v. OLSHAUSEN hat mehrere Al-Linien gefunden. Eine seiner nicht deutbaren Linien (Nr. 34 in Tab. 5) deckt sich mit der von der Ebene (321)  $\alpha$  nach dieser Untersuchung herrührenden.

<sup>1)</sup> W. LAWRENCE BRAGG u. J. WEST, Z. Kristallogr. **69** (1928), 123.

<sup>2)</sup> W. LAWRENCE BRAGG u. J. WEST, Z. Kristallogr. **69** (1928), 137.

**Zusammenfassung**

Niob kristallisiert kubisch-raumzentriert (Wolframtyp). Gitterkonstante  $a = 3,31 \text{ \AA}$  ( $\pm 1,5\%$  Genauigkeit). Inhalt des Elementarkörpers: 2 Atome.

Ich möchte an dieser Stelle nicht verfehlen, Herrn Prof. Dr. Dr.-Ing. E. h. W. BILTZ für das weitgehende Interesse an dieser Arbeit und für die Bereitstellung der Mittel des Institutes meinen besten Dank auszusprechen. Ebenso bin ich Herrn Dipl.-Ing. H. FENDIUS für die Herrichtung und chemische Bearbeitung der Präparate zu vielem Dank verpflichtet.

**Hannover**, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. März 1930.

---



**Über Anlagerungsverbindungen des Phosphorwasserstoffs<sup>1)</sup>**

## 1. Mitteilung

Von ROBERT HÖLTJE

Mit 9 Figuren im Text

**Die Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf die Tetrahalogenide der 4. Gruppe**

Aus der älteren Literatur geht hervor, daß  $\text{PH}_3$  mit einigen Halogeniden Anlagerungsverbindungen bildet. Nach ROSE<sup>2)</sup> nehmen die Salze  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{SbCl}_5$  Phosphorwasserstoff auf. Die quantitative Zusammensetzung der entstehenden Körper konnte ROSE wegen ihrer Zersetzlichkeit an der Luft nicht ermitteln. RIBAN<sup>3)</sup> beobachtete, daß eine salzsaure  $\text{CuCl}$ -Lösung  $\text{PH}_3$  unter Bildung von weißen Kristallen absorbiert, die er für eine Verbindung  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{PH}_3$  hielt. Nach BESSON<sup>4)</sup> vereinigt sich  $\text{PH}_3$  mit den Halogeniden des Bors und Siliciums. Seine Angaben über die Formeln der entstehenden Verbindungen stützen sich nur auf unsichere Schätzungen und bedürfen der Nachprüfung. In neuerer Zeit hat anscheinend nur PETERS<sup>5)</sup> versucht, „Phosphoniakate“ darzustellen, jedoch mit völlig negativem Ergebnis.

Eine systematische Untersuchung über die Anlagerung von  $\text{PH}_3$  an Salze steht bisher noch aus. Sie verdient Interesse, weil sich  $\text{PH}_3$  als Komplexbildner den Hydriden  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{S}$  an die Seite stellen läßt, deren Molekülverbindungen von größtem Wert für die Valenz- und die Verwandtschaftslehre geworden sind. Die folgenden Untersuchungen sollen dazu beitragen, die bestehende Lücke auszufüllen.

<sup>1)</sup> Während der Vorbereitungen zu dieser Arbeit teilte mir Herr Prof. W. BILTZ liebenswürdigerweise mit, daß Herr Dr. E. BIRK eine entsprechende Untersuchung plane. Als ich daraufhin Herrn BIRK eine Arbeitsteilung vorschlug, war er so freundlich, auf die Bearbeitung dieses Gebietes von seiner Seite zu verzichten. Für dieses Entgegenkommen bin ich Herrn BIRK sehr dankbar.

<sup>2)</sup> H. ROSE, Pogg. Ann. **24** (1832), 141, 159, 259.

<sup>3)</sup> I. RIBAN, Compt. rend. **88** (1879), 581.

<sup>4)</sup> A. BESSON, Compt. rend. **110** (1890), 80, 516; **113** (1891), 78.

<sup>5)</sup> W. PETERS, Berichte **42** (1909), 4826; Z. anorg. Chem. **89** (1914), 207.

## Apparatur und Arbeitsweise

$\text{PH}_3$  besitzt zwei Eigenschaften, die beim Arbeiten besondere Vorkehrungen bedürfen, hohe Giftigkeit und leichte Entzündbarkeit. Nach TRAUTZ und GABLER<sup>1)</sup> ist auch  $\text{P}_2\text{H}_4$ -freier  $\text{PH}_3$  selbstentzündlich, wenn er trocken ist. Da bei den folgenden Versuchen scharf getrockneter  $\text{PH}_3$  benutzt wurde, war das Gas sowohl bei der Herstellung, als auch beim Austritt aus der Apparatur möglichst vor Berührung mit Luft zu schützen.

Die benutzte Anordnung ist schematisch in Fig. 1 wiedergegeben. Der  $\text{PH}_3$  wurde nach MOSER und BRUKL<sup>2)</sup> aus  $\text{AlP}$  und verdünnter Schwefelsäure

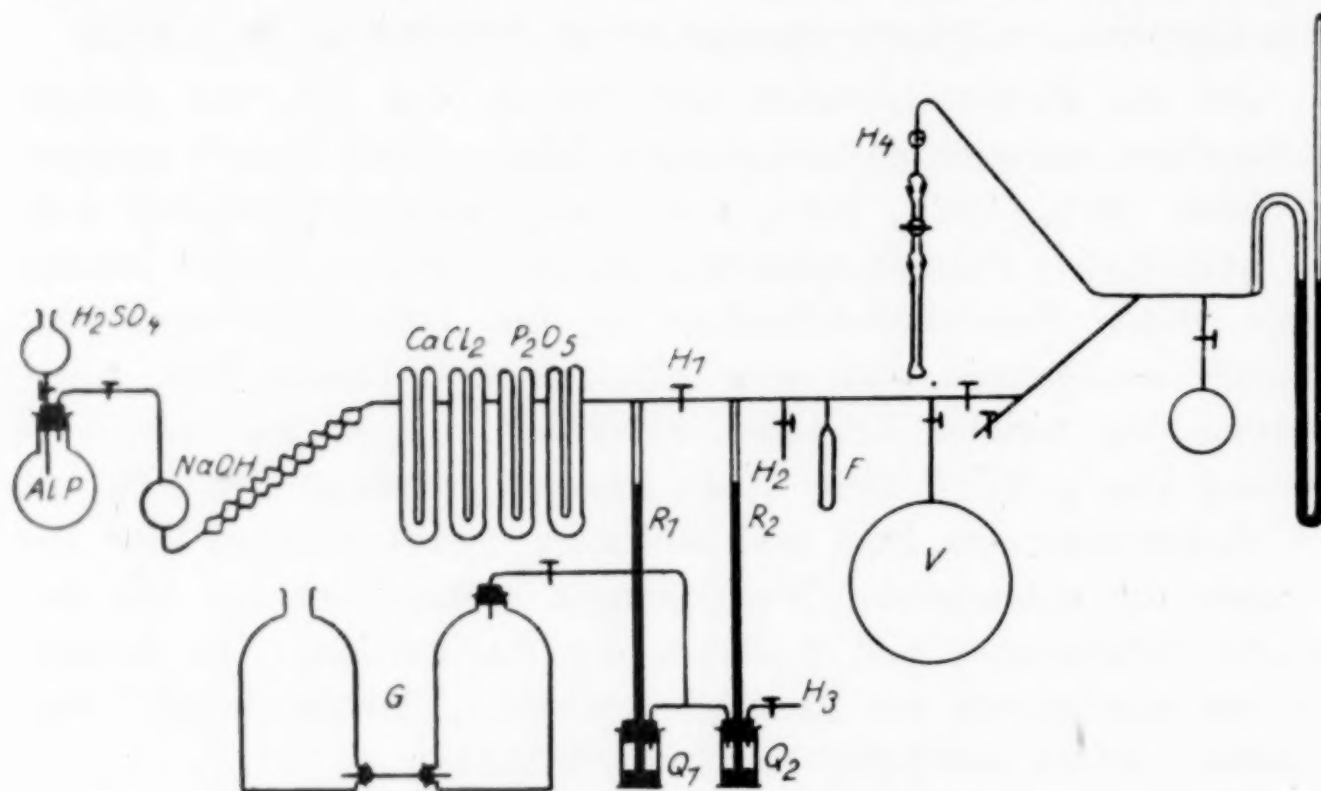


Fig. 1. Versuchsanordnung

entwickelt und nach STOCK, HENNING und KUSS<sup>3)</sup> gereinigt. Das Gas trat nacheinander durch ein 10-Kugelrohr mit 30%igem NaOH, zwei  $\text{CaCl}_2$ -Rohre und zwei U-Röhren mit  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Bei geschlossenem Hahn  $H_1$  konnte es durch das 1 m hohe Rohr  $R_1$ , das unten in Quecksilber tauchte, entweichen und in den Behälter  $G$  gelangen, eine Art Gasometer, der mit Wasser, über dem sich eine Schicht Paraffinöl befand, gefüllt war. Auf diese Weise wurde überschüssiger  $\text{PH}_3$  unschädlich gemacht. Bei geöffnetem Hahn  $H_1$  gelangte das Gas zu dem Verflüssigungsgefäß  $F$ . Als Kältebad diente ein Kohlendioxyd-Alkoholgemisch, das man unter vermindertem Druck (Wasserstrahlpumpe) sieden ließ. Man erreichte so eine Temperatur von etwa  $-110^\circ$ . Hatte sich genügend Flüssigkeit gesammelt, so wurde  $H_1$  geschlossen und der Raum über dem flüssigen  $\text{PH}_3$  mit einer Ölpumpe von  $H_2$  aus evakuiert. Das Auspuffrohr der Pumpe war mit

<sup>1)</sup> M. TRAUTZ u. W. GABLER, Z. anorg. u. allg. Chem. **180** (1929), 321.

<sup>2)</sup> L. MOSER u. A. BRUKL, Z. anorg. u. allg. Chem. **121** (1922), 73.

<sup>3)</sup> A. STOCK, F. HENNING u. E. KUSS, Berichte **54** (1921), 1119.



einer Glasleitung verbunden, die ins Freie führte. Unmittelbar hinter der Pumpe waren in regelmäßigen Abständen Pfropfen aus Kupferdrahtnetz angebracht. Sie sollten verhüten, daß eine an der Berührungsstelle Luft/ $\text{PH}_3$  auftretende Explosion sich über eine größere Strecke der Rohrleitung fortpflanzte. Daß diese Vorsichtsmaßregel nötig war, hatten einige unangenehme Explosionen bewiesen, die im ersten Stadium der Versuche hinter der Pumpe auftraten. War die Hauptmenge des Gases über dem flüssigen  $\text{PH}_3$ , das im wesentlichen aus Wasserstoff bestand, entfernt, so ließ man einen Teil des  $\text{PH}_3$  verdampfen, pumpte erneut ab und wiederholte Verdampfen und Abpumpen mehrfach. Dadurch wurden die letzten Reste Wasserstoff und etwa vorhandene leichter flüchtige Verunreinigungen entfernt. Die Hauptmenge des  $\text{PH}_3$  ließ man in das Vorratsgefäß *V* verdampfen (Inhalt = 3–4 Liter), das zuvor mit einer Quecksilberdampfstrahlpumpe evakuiert war. Der letzte Anteil des Gases wurde verworfen. Man ließ ihn durch das Steigrohr  $R_2$ , das ebenso wie  $R_1$  durch Quecksilber abgesperrt war, nach *G* verdampfen und beseitigte das schließlich in *F* zurückbleibende Gas durch Abpumpen. Vor Beginn der  $\text{PH}_3$ -Entwicklung war der Raum über dem Quecksilber in  $Q_1$  und  $Q_2$  und über der Flüssigkeit in *G* von  $\text{H}_3$  aus evakuiert und anschließend mit  $\text{CO}_2$  gefüllt worden. Die Reinheit des  $\text{PH}_3$  wurde durch Dampfdruckmessungen kontrolliert. Man fand innerhalb der Fehlergrenzen die von STOCK und Mitarbeitern (l. c.) angegebenen Werte.

Mit dem Gerät für die Darstellung des  $\text{PH}_3$  war zur Aufnahme der Zustandsdiagramme ein Tensieudiometer nach HÜTTIG<sup>1)</sup> verschmolzen. Der von HÜTTIG zum stetigen Abschluß des Tensimeters nach außen empfohlene Dreiweghahn  $H_4$  war nicht zu entbehren, da selbst Spuren von im Apparat zurückbleibenden  $\text{PH}_3$  beim Einlassen von Luft verbrannten, wodurch die Quecksilberoberfläche verunreinigt wurde. Die volumetrische Messung des  $\text{PH}_3$  wurde gravimetrisch kontrolliert, wenn das Reaktionsprodukt ohne wesentliche Zersetzung auf Zimmertemperatur gebracht werden konnte. In jedem Fall wurde das Reaktionsgefäß am Ende eines Versuches gewogen.

Zum Einfüllen von Salzen, die durch Luftfeuchtigkeit zersetzt werden, benutzte man Vorratsgefäße von der in Fig. 2A gezeichneten Form. Während durch das Reaktionsgefäß (Fig. 2 B) von *a* aus scharf getrocknete Luft oder  $\text{CO}_2$  strömte, öffnete man die Spitze des Vorratsgefäßes und führte das Rohr *b* in das seitlich an das Reaktionsgefäß angeschmolzene, etwas weitere Rohr *c* ein. Durch geeignetes Neigen und nötigenfalls gleichzeitiges Erwärmen bewirkte man, daß die gewünschte Menge des flüssigen Salzes übertrat. Feste Salze wurden entweder übergeschmolzen oder durch Klopfen in das Reaktionsgefäß befördert.

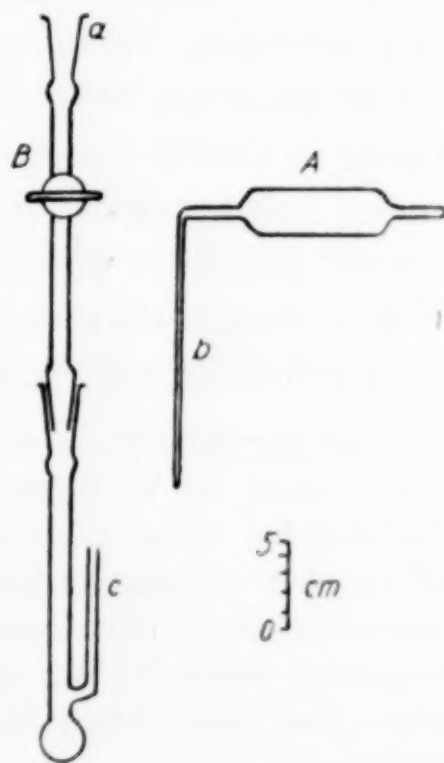


Fig. 2. Vorrichtung zum Einfüllen von Salzen

<sup>1)</sup> G. F. HÜTTIG, Z. anorg. u. allg. Chem. 114 (1920) 161.

Zum Konstanthalten der Temperatur diene in den meisten Fällen der von A. SIMON<sup>1)</sup> angegebene Thermostat. Außer den von SIMON empfohlenen Siedeflüssigkeiten benutzte man zwischen  $-78^{\circ}$  und  $-110^{\circ}$  ein Gemisch aus  $\text{CO}_2$ -Schnee und Alkohol. Für dieses bewährte sich das in Fig. 3 skizzierte Siedegefäß. Es bestand aus einer Thermosflasche, die mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen war. Durch die eine Bohrung führte das Reaktionsgefäß *R*, durch die zweite ein geeignetes Thermometer *T* und durch die dritte ein rechtwinklig gebogenes Rohr *a* zum Absaugen des  $\text{CO}_2$ . Damit das unten erweiterte Reaktionsgefäß leicht in die Bohrung des Stopfens geführt werden konnte, war dieser an einer Seite aufgeschnitten. Nötigenfalls wurde der Stopfen mit Paraffin gedichtet. Wie einige Versuche zeigten, erübrigte sich ein Rühren der siedenden Masse. Die Temperatur ließ sich leicht auf  $\pm 0,1^{\circ}$  konstant halten.<sup>2)</sup>

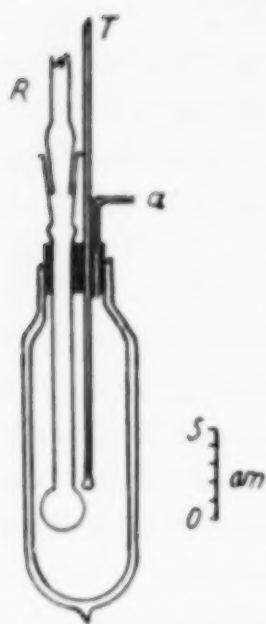


Fig. 3. Siedegefäß für  $\text{CO}_2$  zum Simon-Thermostat

Zum Messen der Temperatur benutzte man Dampfdruckthermometer, bei deren Füllung man sich genau nach den Vorschriften von STOCK richtete.

### Präparate

Zur Gewinnung eines ersten Überblicks über das Verhalten von  $\text{PH}_3$  schienen Versuche mit den Tetrahalogeniden der 4. Gruppe des periodischen Systems geeignet zu sein. Nach der älteren Literatur waren in dieser Gruppe mehrere Verbindungen zu erwarten. Ferner finden sich unter den Tetrahalogeniden sehr verschiedenartige Stoffe, sowohl Molekül- wie Ionengitter, Salze, die leicht, und solche, die schwer reduzierbar sind. Schließlich blieben bei der getroffenen Auswahl die einzelnen Salze ohne weiteres miteinander vergleichbar.<sup>3)</sup>

Bei der Darstellung der reinen Salze hielt man sich im wesentlichen an die Erfahrungen, die W. BILTZ und seine Mitarbeiter, ferner W. KLEMM nebst Mitarbeitern bei ihren zahlreichen Untersuchungen anorganischer Salze gemacht haben. Die Germaniumhalogenide stellte Herr Dr. FR. MEYER im hiesigen Laboratorium aus Germanit her, wobei eine Arbeit von DEDE und RUSS<sup>4)</sup> als Grundlage diente.<sup>5)</sup> Von der Reinheit der Präparate überzeugte man sich in jedem Fall, teils durch Messung der Schmelz- und Siedepunkte, teils durch Analyse.

<sup>1)</sup> A. SIMON, Berichte 60 (1927), 568; 61 (1928), 2173.

<sup>2)</sup> Verarmt das Gemisch an  $\text{CO}_2$ , so steigt der Siedepunkt allmählich etwas an. Die Temperatur läßt sich aber noch lange konstant halten, wenn man die Höhe der Quecksilbersäule im Steigrohr von Zeit zu Zeit ein wenig erniedrigt.

<sup>3)</sup> Untersuchungen mit Salzen aus anderen Gruppen sind im Gange.

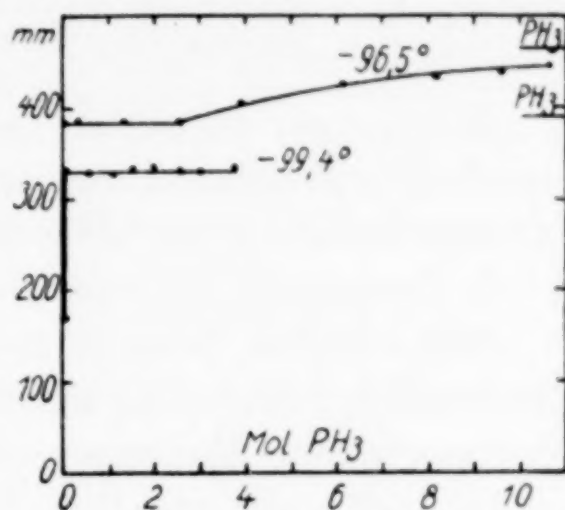
<sup>4)</sup> L. DEDE u. W. RUSS, Berichte 61 (1928), 2451.

<sup>5)</sup> Für die zeitraubende Darstellung dieser Präparate bin ich Herrn Dr. MEYER zu Dank verpflichtet.



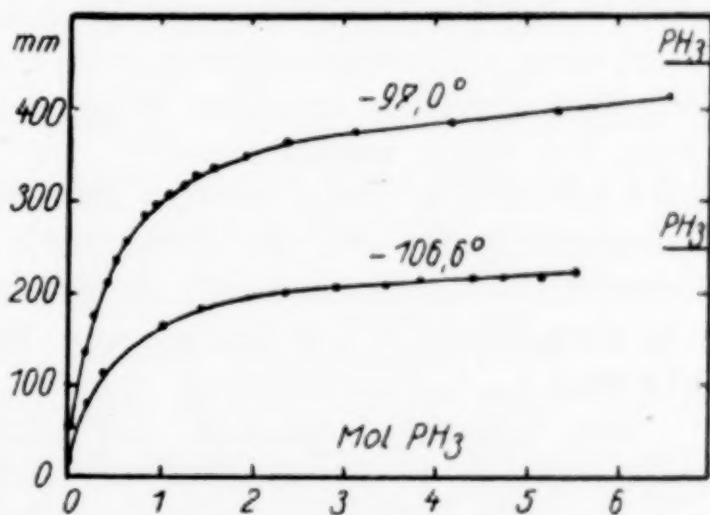
## Versuchsergebnisse

**CCl<sub>4</sub>.** CCl<sub>4</sub> nimmt bis zu Temperaturen wenig oberhalb des Verflüssigungspunktes von PH<sub>3</sub> keine merklichen Mengen des Gases auf. Dagegen erniedrigt das Salz den Dampfdruck des verflüssigten PH<sub>3</sub>. Die Isotherme für  $-96,5^{\circ}$  (Fig. 4) fällt bis zum Punkt 2,5 Mol PH<sub>3</sub> stetig ab und verläuft danach horizontal, solange überhaupt noch PH<sub>3</sub> zugegen ist. Das horizontale Stück erscheint bei  $-99,4^{\circ}$  verlängert. Es liegt auch hier beträchtlich unter dem Dampfdruck von reinem PH<sub>3</sub>, der in der Zeichnung mit „PH<sub>3</sub>“ gekennzeichnet ist. Danach ist das horizontale Stück einer gesättigten Lösung von CCl<sub>4</sub> in PH<sub>3</sub> zuzuordnen. Neben dieser Lösung enthält der Bodenkörper festes CCl<sub>4</sub>. Das schräge Stück der oberen Isotherme entspricht einer ungesättigten Lösung von CCl<sub>4</sub> in PH<sub>3</sub>. Anzeichen für das Bestehen einer Verbindung finden sich auf den Isothermen nicht.

Fig. 4. CCl<sub>4</sub>/PH<sub>3</sub>

Die Einstellzeiten betrugen stets 15–20 Minuten. Auf Druckkonstanz wurde mindestens über eine halbe Stunde, in einigen Fällen zur Sicherheit über mehrere Stunden geprüft.

**SiCl<sub>4</sub>.** Die in Fig. 5 wiedergegebenen Isothermen zeigen, daß bei  $-97,0^{\circ}$  und darunter SiCl<sub>4</sub> und PH<sub>3</sub> gegenseitig ineinander löslich sind. Die Einstellzeiten waren ebenso kurz wie bei CCl<sub>4</sub>. Ließ man gasförmigen PH<sub>3</sub> bei  $-79^{\circ}$  auf festes SiCl<sub>4</sub> einwirken, so nahm es PH<sub>3</sub> auf und wurde dabei flüssig. Bei  $-40^{\circ}$  und einem PH<sub>3</sub>-Druck von 700 mm löste flüssiges SiCl<sub>4</sub> nur noch geringe Mengen von PH<sub>3</sub>. Bei  $-21^{\circ}$  und 700 mm ließ sich keine PH<sub>3</sub>-Aufnahme mehr nachweisen.

Fig. 5. SiCl<sub>4</sub>/PH<sub>3</sub>

Diese Beobachtungen stehen in Widerspruch zu den Angaben von BESSON<sup>1)</sup>, der schon bei  $-23^{\circ}$  eine beträchtliche Absorption von PH<sub>3</sub> beobachtet hat.

<sup>1)</sup> A. BESSON, Compt. rend. 110 (1890), 241.

Er glaubte, eine Verbindung  $\text{SiCl}_4 \cdot 2\text{PH}_3$  (im Original  $\text{Si}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{PH}_3$ ) annehmen zu können. Bei  $-35^\circ$  und 760 mm erhielt BESSON weiße Kristalle, die bei Druckvergrößerung schon bei höheren Temperaturen auftraten. Die Angaben von BESSON sind so kurz gehalten, daß sich nicht ersehen läßt, worauf die Widersprüche zwischen seinen und den vorliegenden Beobachtungen zurückzuführen sind. Soweit eine Nachprüfung mit dem Tensimeter möglich war, erwiesen sich BESSONS Versuche als nicht reproduzierbar.<sup>1)</sup>

Die Frage, ob stabile Verbindungen zwischen  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{PH}_3$  bestehen, läßt sich auf tensimetrischem Wege wegen der ausgeprägten Lösungserscheinungen nicht eindeutig entscheiden. Sie müßte sich durch thermische Analyse beantworten lassen.

**TiCl<sub>4</sub>.** Schon ROSE (l. c. S. 241) hat beobachtet, daß  $\text{TiCl}_4$  bei Zimmertemperatur  $\text{PH}_3$  aufnimmt. Er erhielt eine feste gelbe Verbindung, deren Zusammensetzung er wegen ihrer Unbeständigkeit an der Luft nicht ermitteln konnte. Der Befund ROSES konnte bestätigt werden. Die Absorption des  $\text{TiCl}_4$  erfolgte bei Zimmertemperatur stürmisch. Auch bei  $0^\circ$  wurde das Gas schnell aufgenommen, selbst wenn es unter dem geringen Druck von 20–30 mm stand. Erniedrigte man die Temperatur auf  $-21^\circ$ , wo das Chlorid gerade noch flüssig ist, so verlief die Reaktion äußerst langsam und geriet bald in Stillstand. Nach Erhöhen der Temperatur setzte sie erneut ein. Bei noch tieferen Temperaturen fand die  $\text{PH}_3$ -Aufnahme überhaupt nicht mit meßbarer Geschwindigkeit statt.

Die völlige Sättigung des  $\text{TiCl}_4$  mit  $\text{PH}_3$  bereitete große Schwierigkeiten. Die Anlagerungsreaktion verlief nicht bis zu einem bestimmten Endzustand, sondern sie blieb das eine Mal früher, das andere Mal später stehen. Es gelang dann weder durch Erhöhung des Druckes, noch durch Änderung der Temperatur, einen vollständigen Ablauf zu erzwingen. Eine Behandlung mit flüssigem  $\text{PH}_3$  blieb gleichfalls erfolglos. Man versuchte durch Vergrößerung der Oberfläche des Salzes weiterzukommen. Zu diesem Zweck wurde das Reaktionsgefäß mit flachem Boden versehen und mit Glaskugeln gefüllt. Aber auch diese Maßnahme erwies sich als unwirksam. Zuweilen nahm die Probe mit der kleineren Oberfläche mehr  $\text{PH}_3$  auf als die mit der größeren.<sup>2)</sup> Die insgesamt von einem Mol  $\text{TiCl}_4$  aufgenommenen  $\text{PH}_3$ -Mengen lagen zwischen 1,26 und 1,73 Mol.

Man versuchte schließlich, die Sättigung des  $\text{TiCl}_4$  durch Anwendung höherer Drucke zu erreichen. Hierzu verflüssigte man eine gemessene Menge  $\text{PH}_3$  über dem Salz, schloß den Hahn des Reaktionsgefäßes, nahm das Gefäß vom Tensimeter ab und brachte es langsam auf Zimmertemperatur. Dabei ver-

<sup>1)</sup> Eine Nachprüfung der Versuche BESSONS mit  $\text{PH}_3$  unter höheren Drucken ist vorbereitet.

<sup>2)</sup> Nach ROSE bereitet die Sättigung von  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{SnCl}_4$  mit  $\text{NH}_3$  ähnliche Schwierigkeiten.



dampfte der  $\text{PH}_3$  und wirkte unter erhöhtem Druck auf das Salz ein. Die Gefäße wurden für diesen Zweck starkwandiger gemacht. Das Hahnküken war durch Gummischlauch gegen Herausfliegen gesichert. Der Hahn war mit dem Reaktionsgefäß verschmolzen.

Nachdem das Gefäß mehrere Tage oder auch Wochen unter Druck gestanden hatte, setzte man es wieder in ein Kältebad, brachte es an das Tensimeter und stellte fest, wieviel  $\text{PH}_3$  vom Bodenkörper aufgenommen war. Diese Behandlung wurde so lange wiederholt, bis der  $\text{PH}_3$ -Gehalt des Bodenkörpers sich nicht mehr änderte. Das Verfahren ist dem „Schmoren“ verwandt, das von W. BILTZ und W. HANSEN<sup>1)</sup> als wirksames Mittel zur Sättigung von Salzen mit  $\text{NH}_3$  beschrieben wurde, und dessen sich auch A. SIMON und R. GLAUNER mit Erfolg bedienten.<sup>2)</sup>

$\text{TiCl}_4$  nahm bei Zimmertemperatur maximal 1,90 Mol  $\text{PH}_3$  auf, wenn man den Druck einige Wochen auf 15 Atm. hielt. Fig. 6 zeigt die  $0^\circ$ -Isotherme, die durch Abbau des Reaktionsproduktes erhalten wurde. Die Druckeinstellung erstreckte sich über einige Wochen, solange der Bodenkörper mehr als 1 Mol  $\text{PH}_3$  enthielt. Unterhalb dieser Grenze betrug die Einstellzeit nur einige Stunden. Da der obere Teil der Isotherme horizontal verläuft, ist für die langsame Druckeinstellung nicht Mischkristallbildung verantwortlich zu machen.<sup>3)</sup> Sie dürfte vielmehr durch die gleichen Hemmungen verursacht sein, die auf die Anlagerung des  $\text{PH}_3$  erschwerend wirken. Ähnliche Beobachtungen an anderen Salzen sprechen dafür, daß die Hemmung im inneren Gefüge der Salzmasse zu suchen ist, und daß dieses die Diffusion des  $\text{PH}_3$  stark behindert.

Aus der Isotherme ergibt sich eindeutig die Existenz der Verbindung  **$\text{TiCl}_4 \cdot \text{PH}_3$** . Der höheren Verbindung dürfte die Zusammensetzung  **$\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{PH}_3$**  zukommen. Dieses Diphosphin zeigt bei  $0^\circ$  einen  $\text{PH}_3$ -Druck von 138 mm. Das Monophosphin zeigt bei der gleichen Temperatur den auffallend kleinen Druck von annähernd 5 mm. Da im Gasraum neben  $\text{PH}_3$  bereits merkliche Mengen  $\text{TiCl}_4$  vorhanden sind, stellt dieser Wert nicht den  $\text{PH}_3$ -Druck, sondern

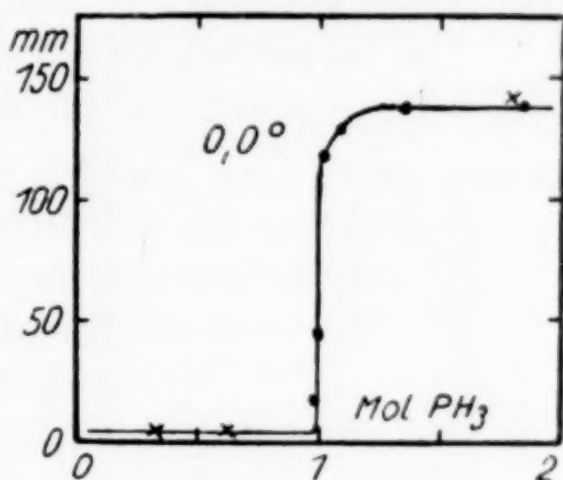


Fig. 6.  $\text{TiCl}_4/\text{PH}_3$

● Einstellung von unten  
× Einstellung von oben

<sup>1)</sup> W. BILTZ u. W. HANSEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 127 (1923), 2.

<sup>2)</sup> A. SIMON u. R. GLAUNER, Z. anorg. u. allg. Chem. 178 (1929), 183.

<sup>3)</sup> Vgl. hierzu z. B. W. BILTZ u. B. FETKENHEUER, Z. anorg. Chem. 89 (1914), 97.

den Gesamtdruck dar. Versucht man, den Gleichgewichtsdruck über dem Monophosphin von unten herbeizuführen, so bildet sich in kurzer Zeit auf der Oberfläche des Manometerquecksilbers ein Beschlag, der offenbar durch gleichzeitige Einwirkung von  $\text{PH}_3$  und  $\text{TiCl}_4$  auf das Hg verursacht wird. Diese Erscheinung trat erst nach einigen Stunden auf, wenn man den Druck sich von oben einstellen ließ, weil in diesem Fall das Tensimeter mit reinem  $\text{PH}_3$  gefüllt war und das  $\text{TiCl}_4$  nur durch Diffusion bis zum Hg gelangen konnte. Von einer genauen Messung des Druckes über dem Monophosphin sah man ab, weil eine thermodynamische Auswertung auf einfachem Wege nicht in Frage kam. Der angegebene Betrag von 5 mm stellt, da er von oben her erhalten wurde, einen oberen Grenzwert für den Gesamtdruck dar.

Um zu prüfen, ob die Anlagerung des  $\text{PH}_3$  an  $\text{TiCl}_4$  ein reversibler Vorgang sei, was für das Monophosphin wegen der Unmöglich-

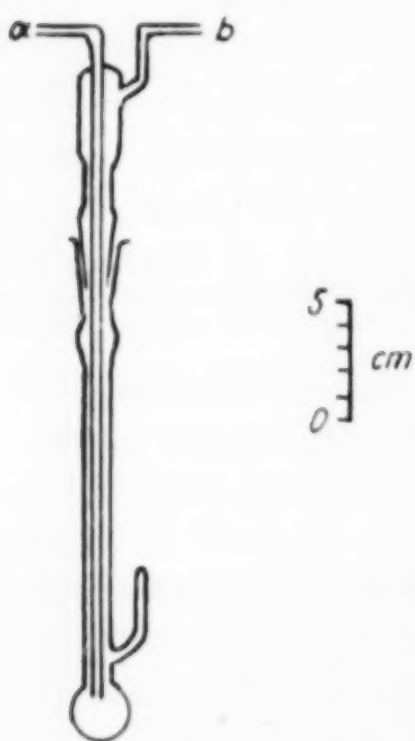


Fig. 7. Vorrichtung zum Zersetzen von Phosphoniakaten

keit des tensimetrischen Abbaus noch nicht bewiesen war, wurde das Salz in einem Strom von trockenem  $\text{CO}_2$  erwärmt. Zu diesem Zweck füllte man das Reaktionsgefäß nach Abnehmen vom Tensimeter mit  $\text{CO}_2$  und setzte an den Schliff des Gefäßes an Stelle des Hahnes schnell einen Aufsatz, der dem Kopfstück einer Waschflasche glich (Fig. 7). Der untere Teil des Gerätes kam in ein Wasserbad von  $50^\circ$ . Das  $\text{CO}_2$  wurde von *a* aus eingeleitet und trat bei *b* mitsamt den gasförmigen Zersetzungsprodukten aus. Die Gase passierten zuerst eine Waschflasche mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, die das  $\text{TiCl}_4$  und etwa gebildeten  $\text{HCl}$  absorbierte,  $\text{PH}_3$  aber nicht merklich löste. Danach wurden sie mit 3%iger  $\text{HgCl}_2$ -Lösung gewaschen. Durch

diese wird nach MOSER und BRUKL<sup>1)</sup> sämtlicher  $\text{PH}_3$  absorbiert. Man schaltete zur Sicherheit drei Waschflaschen hintereinander, da die Absorption nicht sehr schnell verläuft. Ti bestimmte man durch Fällen mit  $\text{NH}_3$ , Cl im Filtrat vom  $\text{TiO}_2$  als  $\text{AgCl}$  und P nach Oxydation des gebildeten Niederschlages durch Fällen mit Molybdänlösung, Lösen in  $\text{NH}_3$  und Fällen als  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4$ . Man erhielt folgendes Ergebnis:

<sup>1)</sup> L. MOSER u. A. BRUKL, Z. anorg. u. allg. Chem. 121 (1922), 73.



	Ti	Cl	PH <sub>3</sub>
Gefundene mg . . . .	95,2	282,7	69,6
Gefundene m-Mol . . .	1,98	7,88	2,04
Molverhältnis . . . .	1,00	3,98	1,03
Abgerundet . . . . .	1	4	1

Der Versuch beweist, daß sich  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{PH}_3$  thermisch quantitativ in seine Komponenten spalten läßt. Zu Beginn der Zersetzung ging neben viel  $\text{PH}_3$  nur wenig  $\text{TiCl}_4$  über. Der Anteil an  $\text{TiCl}_4$  nahm in dem Maße zu, wie der Bodenkörper an  $\text{PH}_3$  verarmte. Dieser verlor im Laufe des Versuches die gelbe Farbe mehr und mehr. Zuletzt wurde er farblos und flüssig und bestand nur noch aus reinem  $\text{TiCl}_4$ .

Ließ man das  $\text{CO}_2$  sehr langsam durch das Reaktionsgefäß strömen, so sublimierte ein Teil des Phosphins nach den kälteren Stellen des Gefäßes, wo es sich in schönen Kriställchen absetzte. ROSE glaubte, daß mit der Sublimation eine Veränderung der Verbindung verbunden sei. Er hielt das Sublimat für ein Phosphonium-Titanchlorid von der Zusammensetzung  $3\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{PH}_4\text{Cl}$ . Als solches ist es auch im GMELIN-KRAUT verzeichnet.<sup>1)</sup> Da sich das Sublimat genau so zerlegen läßt, wie die ursprüngliche Verbindung, kann es jedoch nichts anderes sein als ebenfalls  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{PH}_3$ . Die Zerlegung dieses Salzes ist schon bei  $0^\circ$  durchführbar, beansprucht allerdings bei dieser Temperatur viel Zeit.

$\text{TiBr}_4$  nahm bei Zimmertemperatur lebhaft  $\text{PH}_3$  auf. Die Reaktion ließ sich durch Erwärmen auf  $+35^\circ$  beschleunigen. Das Reaktionsprodukt war tiefrot und deutlich kristallin (Nadeln). Die Sättigung des Bromids mit  $\text{PH}_3$  machte noch größere Schwierigkeiten wie beim Chlorid. Das Salz nahm bei Atmosphärendruck maximal 1,5 Mol  $\text{PH}_3$  auf. Ließ man den  $\text{PH}_3$  bei 15 Atm. einwirken, so war nach 40 bis 50 Tagen die Zusammensetzung  $\text{TiBr}_4 \cdot 2\text{PH}_3$  nahezu erreicht. Der Verlauf der  $0^\circ$ -Isotherme (Fig. 8) beweist, daß außer der höheren Verbindung mit 2 Mol  $\text{PH}_3$  ebenso wie beim Chlorid ein Monophosphin existiert, dessen Druck hier noch geringer ist. Er beträgt bei  $0^\circ$  1—2 mm (Gesamtdruck). Das Di-phosphin besitzt bei  $0^\circ$  einen  $\text{PH}_3$ -Druck von 27 mm. Die Einstellzeiten betrugen 5—7 Tage. Auf Konstanz des Druckes wurde über mehrere Tage geprüft.

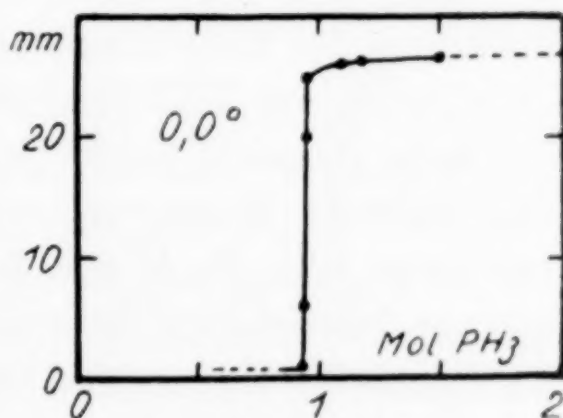


Fig. 8.  $\text{TiBr}_4/\text{PH}_3$

<sup>1)</sup> GMELIN-KRAUT, 7. Aufl. III<sub>1</sub> (1912), 72.

**TiJ<sub>4</sub>** reagierte im Gegensatz zum Bromid und Chlorid nicht mit PH<sub>3</sub>, auch dann nicht, wenn man das Salz über seinen Schmelzpunkt erwärmte (+150°). In flüssigem PH<sub>3</sub> ist TiJ<sub>4</sub> unlöslich.

**ZrCl<sub>4</sub>**. Zwischen +170° und -110° ließ sich keinerlei Einwirkung von PH<sub>3</sub> auf ZrCl<sub>4</sub> beobachten. Das Salz war unlöslich in flüssigem PH<sub>3</sub>. Es ist anzunehmen, daß sich ThCl<sub>4</sub> ebenso verhält.

**GeCl<sub>4</sub>**. Aus den in Fig. 9 wiedergegebenen drei Isothermen läßt sich folgendes ablesen: Bei -93,4° ist GeCl<sub>4</sub> in flüssigem PH<sub>3</sub> löslich.

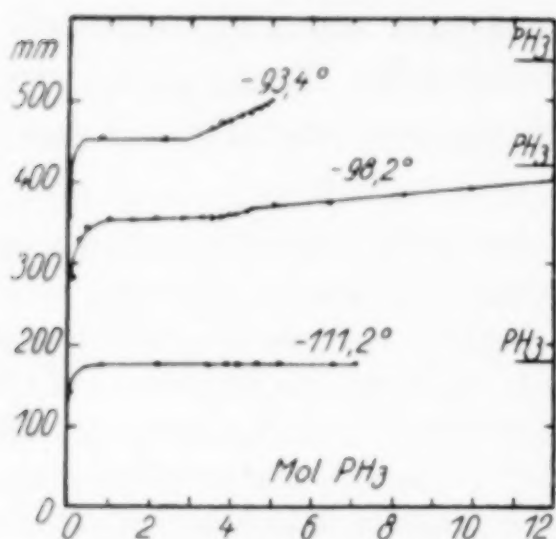


Fig. 9. GeCl<sub>4</sub>/PH<sub>3</sub>

Die Lösung ist bei einem Gehalt von 1 Mol GeCl<sub>4</sub> auf 2,5 Mol PH<sub>3</sub> gesättigt. Die Löslichkeit nimmt beim Erniedrigen der Temperatur schnell ab. Umgekehrt ist auch PH<sub>3</sub> in GeCl<sub>4</sub> merklich löslich, was bei der -98,2°-Isotherme durch den stetigen Abfall nach Null deutlich zum Ausdruck kommt. Der auf dieser Isotherme nahe bei 4 Mol liegende Knick, der gut reproduzierbar ist, dürfte lediglich durch die Löslichkeitserscheinungen

verursacht sein, da er sich weder auf der oberen, noch auf der unteren Isotherme an der gleichen Stelle wiederfindet. Anzeichen für das Bestehen einer Verbindung sind demnach nicht vorhanden.

**GeBr<sub>4</sub>** und **GeJ<sub>4</sub>** waren in flüssigem PH<sub>3</sub> unlöslich. Auch beim Erwärmen der Salze bis oberhalb ihrer Schmelzpunkte ließ sich keine Einwirkung auf PH<sub>3</sub> feststellen.

**SnCl<sub>4</sub>** reagierte bei 0° lebhaft mit PH<sub>3</sub>. Dabei bildete sich eine feste gelbrote Masse von uneinheitlichem Aussehen. Wie bei TiCl<sub>4</sub> war auch hier die Menge des aufgenommenen PH<sub>3</sub> von Versuch zu Versuch verschieden. Es gelang nicht, die Reaktion so zu leiten, daß ein definierter Endzustand erreicht wurde. Günstiger lagen die Verhältnisse bei -21°. Hier erwies sich nämlich eine Vergrößerung der Oberfläche des reagierenden Salzes als wirksam. Das Reaktionsprodukt sah im Gegensatz zu dem bei 0° erhaltenen einheitlich aus. Die Farbe war rein gelb. Die Reaktion verlief schnell und war nach etwa einer Stunde beendet. Insgesamt wurden 1,5 Mol PH<sub>3</sub> aufgenommen. Diese Menge wurde bei keinem Versuch überschritten, auch dann nicht, wenn der PH<sub>3</sub> mehrere Tage lang unter 10–15 Atm. einwirkte. Daher ist anzunehmen, daß der entstandenen Verbindung die Formel **2SnCl<sub>4</sub>·3PH<sub>3</sub>** zukommt. Rose, der Entdecker dieses

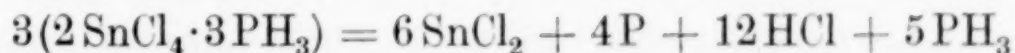


Körpers, hatte die Formel  $3\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{PH}_3$  für wahrscheinlich gehalten.<sup>1)</sup> Er konnte jedoch mit den unvollkommenen Mitteln, die ihm zur Verfügung standen, eine völlige Sättigung des  $\text{SnCl}_4$  gar nicht erreichen.

Läßt man  $\text{PH}_3$  auf festes  $\text{SnCl}_4$  einwirken, so erfolgt die Anlagerung nur langsam und unvollständig. Bei Temperaturen unterhalb von  $-78^\circ$  findet keine merkliche Reaktion mehr statt, auch nicht mit flüssigem  $\text{PH}_3$ , in dem  $\text{SnCl}_4$  unlöslich ist. Während der Anlagerung bei  $-21^\circ$  fällt der Druck unter 1 mm. Bei  $0^\circ$  sinkt er unter 5–6 mm.<sup>2)</sup> Eine genaue Messung des Druckes war nicht möglich, weil sich die primär gebildete Anlagerungsverbindung langsam sekundär zersetzte.

Zur Untersuchung der Zersetzungserscheinungen benutzte man die gleiche Anordnung wie bei  $\text{TiCl}_4$ . Beim Erwärmen auf  $+30^\circ$  nahm das anfangs gelbe Salz gelbrote, stellenweise rote Farbe an. In dem übergeleiteten  $\text{CO}_2$  ließ sich kein Sn nachweisen. Dagegen wurde innerhalb von wenigen Stunden genau die Hälfte des vorhandenen Cl in Form von HCl abgegeben. Außerdem verflüchtigte sich ein Teil des  $\text{PH}_3$ . Der nichtflüchtige Zersetzungsrückstand enthielt das gesamte Sn. Dieses ließ sich mit HCl quantitativ in Form von  $\text{SnCl}_2$  herauslösen, ohne daß dabei nennenswerte  $\text{PH}_3$ -Entwicklung auftrat. Es hinterblieb ein hellrotes Pulver, das zu 98–99% aus Phosphor bestand. Der Zersetzungsrückstand war demnach ein Gemisch von  $\text{SnCl}_2$  und Phosphor. MAHN<sup>3)</sup> hielt dieses Gemisch auf Grund einiger Versuche irrtümlicherweise für eine chemische Verbindung, der er die Formel  $\text{Sn}_3\text{Cl}_3\text{P}_2$  zuschrieb. Im GMELIN-KRAUT<sup>4)</sup> ist sie unter dem Namen „Chlorphosphorzinn“ verzeichnet.

Die thermische Zersetzung des Zinnchloridphosphins läßt sich durch die Gleichung



wiedergeben. Schon bei  $0^\circ$  verläuft sie mit meßbarer Geschwindigkeit. Auch bei dieser Temperatur verflüchtigt sich kein  $\text{SnCl}_4$ . Es hat den Anschein, als ob die Bildung der Anlagerungsverbindung überhaupt kein umkehrbarer Vorgang sei, selbst bei noch tieferen Temperaturen nicht. Stets scheint mit einer Wiederabgabe von  $\text{PH}_3$  zwangsläufig eine Reduktion des  $\text{SnCl}_4$  verbunden zu sein. Nur der Umstand, daß diese sekundär einsetzende Reaktion wesentlich langsamer verläuft als die primär stattfindende Anlagerung von  $\text{PH}_3$ , ermöglichte die Auffindung der Anlagerungsverbindung.

<sup>1)</sup> H. ROSE, Pogg. Ann. **24** (1832), 159.

<sup>2)</sup> Wie bei  $\text{TiCl}_4$  wird auch hier die Quecksilberoberfläche durch gleichzeitige Gegenwart von  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{PH}_3$  angegriffen.

<sup>3)</sup> R. MAHN, Jenaische Zeitschr. f. Mediz. u. Naturw. **5** (1870), 158.

<sup>4)</sup> GMELIN-KRAUT, 7. Aufl. IV<sub>1</sub> (1911), 337.

Zur Prüfung, ob noch eine  $\text{PH}_3$ -ärmere Verbindung zwischen  $\text{PH}_3$  und  $\text{SnCl}_4$  existiere, wurde, da ein Abbau des mit  $\text{PH}_3$  gesättigten Salzes nicht möglich war, der Druckabfall während des Aufbaus verfolgt. Dies Verfahren ließ sich wegen der sekundären Zersetzung des Phosphins nur bei tieferen Temperaturen ( $-21^\circ$ ) durchführen, wo der Druck über dem Phosphin sehr gering war. Anhaltspunkte für die Existenz einer zweiten Verbindung wurden nicht gefunden.

$\text{SnBr}_4$  nahm bei  $0^\circ$  sehr langsam  $\text{PH}_3$  auf. Die Reaktion ließ sich durch Erwärmen auf  $+50^\circ$  vorübergehend beschleunigen. Nach einigen Stunden kam sie zum Stillstand. Sie setzte jedoch erneut ein, wenn man das Salz plötzlich auf  $0^\circ$  oder darunter abkühlte und schnell wieder erwärmte. Durch diese Behandlung traten Sprünge in der Reaktionsmasse auf, was sich durch Knistern verriet. Dadurch wurde dem Gas Zutritt zu vorher offenbar geschützten Stellen des Salzes ermöglicht. Das Abschrecken wurde im Laufe einiger Tage häufig wiederholt, bis schließlich kein Gas mehr aufgenommen wurde. Eine völlige Sättigung war trotz dieser Behandlung nicht zu erreichen. Oberflächenvergrößerung und Behandlung mit  $\text{PH}_3$  unter höheren Drucken hatten keinen Erfolg. Die aufgenommenen  $\text{PH}_3$ -Mengen schwankten zwischen 1,0 und 1,4 Mol. Die Farbe des Reaktionsproduktes vertiefte sich in dem Maße, wie die Reaktion fortschritt. Anfangs war das Salz hellgelb. Dann wurde es gelbbraun, später rotbraun und zuletzt dunkelbraun. Stets war das Aussehen uneinheitlich. Der Druck sank bei  $+15^\circ$  unter 1 mm. Ähnlich wie beim Chlorid trat eine sekundäre Zersetzung zu  $\text{SnBr}_2$  und  $\text{HBr}$  ein. Die Reaktion verlief langsamer als beim Chlorid und setzte erst bei höheren Temperaturen mit merklicher Geschwindigkeit ein. Sehr wahrscheinlich besitzt die primär gebildete Anlagerungsverbindung die dem Chlorid analoge Zusammensetzung  $2\text{SnBr}_4 \cdot 3\text{PH}_3$ . Eine  $\text{PH}_3$ -ärmere Verbindung scheint nicht zu existieren.

$\text{SnJ}_4$  reagierte weder bei Zimmertemperatur, noch bei gelindem Erwärmen mit  $\text{PH}_3$ . In flüssigem  $\text{PH}_3$  war das Salz unlöslich.

$\text{PbCl}_4$  wurde bei  $-10^\circ$  langsam, bei höheren Temperaturen schneller durch  $\text{PH}_3$  zu  $\text{PbCl}_2$  reduziert. Eine primäre  $\text{PH}_3$ -Aufnahme ließ sich nicht feststellen. In flüssigem  $\text{PH}_3$  war  $\text{PbCl}_4$  unlöslich.

$\text{AlCl}_3$ . Wie unten gezeigt werden wird, besitzt  $\text{PH}_3$  in seinen Anlagerungsverbindungen große Ähnlichkeit mit  $\text{H}_2\text{S}$ . Es lag deshalb nahe, die systematischen Versuche mit den Tetrahalogeniden der 4. Gruppe zunächst durch eine Prüfung der Salze zu ergänzen, die Thiohydrate bilden. Über diese Versuche, die noch nicht abgeschlossen



sind, soll in einer späteren Mitteilung berichtet werden. An dieser Stelle sei nur das Verhalten von  $\text{AlCl}_3$  schon erwähnt, weil es in mehrfacher Hinsicht Interesse verdient. Die systematische Untersuchung von W. BILTZ und KEUNECKE<sup>1)</sup> über Thiohydrate führte u. a. zur Auffindung der Verbindung  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$ . Danach war zu erwarten, daß auch  $\text{PH}_3$  von  $\text{AlCl}_3$  angelagert werden würde. Nach H. ROSE<sup>2)</sup> trifft diese Erwartung zu; denn er beschreibt eine Verbindung  $3\text{AlCl}_3 \cdot \text{PH}_3$ . W. PETERS (l. c.) stellte jedoch fest, daß  $\text{AlCl}_3$  mit reinem  $\text{PH}_3$  nicht reagiert. ROSE sei dadurch irregeführt worden, daß sich beim Überleiten von unreinem  $\text{PH}_3$  über  $\text{AlCl}_3$  auf letzterem eine feste Kruste von  $\text{P}_{12}\text{H}_6$  und  $\text{P}_9\text{H}_2$  gebildet habe.

Die Nachprüfung bestätigte die Angaben von PETERS.  $\text{AlCl}_3$  reagierte mit  $\text{PH}_3$  nicht. In flüssigem  $\text{PH}_3$  war das Chlorid unlöslich.

#### Auswertung der Versuchsergebnisse

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die wesentlichsten Ergebnisse der mitgeteilten Versuche. Sie enthält ferner für einen bequemen Vergleich Angaben über das Verhalten der angeführten Salze gegen  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{NH}_3$ .

Tabelle 1  
Verhalten der Salze gegen  $\text{PH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{NH}_3$

Salz	Schmelzpunkt	Verhalten gegen		
		$\text{PH}_3$ (Eigene Beobacht.)	$\text{H}_2\text{S}$ (BILTZ u. KEUNECKE)	$\text{NH}_3$ (GMELIN, 7. Aufl.)
$\text{CCl}_4$	— 23,8	lösli. in flüss. $\text{PH}_3$ <sup>3)</sup>	löslich in flüss. $\text{H}_2\text{S}$	Umsetzg. zu $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$ Umsetz. zu $\text{Ge}(\text{NH}_2)_4$
$\text{SiCl}_4$	— 68,7	lösli. in flüss. $\text{PH}_3$	löslich in flüss. $\text{H}_2\text{S}$	
$\text{GeCl}_4$	— 49,5	lösli. in flüss. $\text{PH}_3$		
$\text{GeBr}_4$	+ 26,1	keine Einwirkung		
$\text{GeJ}_4$	+ 144	keine Einwirkung		
$\text{SnCl}_4$	— 33	$2\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{PH}_3$ (gelb)	$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{S}$ } (weiß) $\text{SnCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{S}$ }	$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ $\text{SnCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$
$\text{SnBr}_4$	+ 28,9	$2\text{SnBr}_4 \cdot 3\text{PH}_3$ (gelbbraun)	keine Einwirkung	$\text{SnBr}_4 \cdot 2\text{NH}_3$
$\text{SnJ}_4$	+ 145	keine Einwirkung	keine Einwirkung	mehrere Ammoniakate
$\text{PbCl}_4$	— 15	Redukt. zu $\text{PbCl}_2$	Redukt. zu $\text{PbCl}_2$	„ „
$\text{TiCl}_4$	— 24	$\text{TiCl}_4 \cdot \text{PH}_3$ } (gelb) $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{PH}_3$ }	$\text{TiCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{S}$ } (gelb) $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{S}$ }	„ „
$\text{TiBr}_4$	+ 38,5	$\text{TiBr}_4 \cdot \text{PH}_3$ } (rot) $\text{TiBr}_4 \cdot 2\text{PH}_3$ }	$\text{TiBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{S}$ (rot) $\text{TiBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{S}$	„ „
$\text{TiJ}_4$	+ 150	keine Einwirkung	keine Einwirkung	
$\text{ZrCl}_4$	—	keine Einwirkung	keine Einwirkung	„ „
$\text{AlCl}_3$	+ 190	keine Einwirkung	$\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$	„ „

<sup>1)</sup> W. BILTZ u. E. KEUNECKE, Z. anorg. u. allg. Chem. **147** (1925), 171.

<sup>2)</sup> H. ROSE, Pogg. Ann. **24** (1832), 295.

<sup>3)</sup> Die Angaben über die Löslichkeit beziehen sich auf — 100°.

<sup>4)</sup> R. SCHWARZ u. P. W. SCHENK, Berichte **63** (1930), 296.

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß die untersuchten Salze sich gegen  $\text{PH}_3$  in den meisten Fällen sehr ähnlich verhalten wie gegen  $\text{H}_2\text{S}$ . Die aufgefundenen Phosphoniakate stimmen zum Teil auch in der Farbe mit den entsprechenden Thiohydraten überein. Nach W. BILTZ und KEUNECKE reagieren nur Salze mit Molekülgittern mit  $\text{H}_2\text{S}$ . Das Gleiche gilt nach den bisherigen Versuchen für  $\text{PH}_3$ . Wie aus Tabelle 1 zu entnehmen ist, findet bei keinem höher schmelzenden Salz eine Einwirkung auf  $\text{PH}_3$  statt. Die niedriger schmelzenden Halogenide lagern entweder  $\text{PH}_3$  an, oder sie sind darin löslich. Eine Ausnahme bildet  $\text{PbCl}_4$ , das durch  $\text{PH}_3$  lediglich reduziert wird. Interessant ist, daß die vielfache Ähnlichkeit zwischen Ge und Si auch im Verhalten der Tetrachloride gegen  $\text{PH}_3$  zum Ausdruck kommt.  $\text{GeCl}_4$  steht dem  $\text{SiCl}_4$  viel näher als dem  $\text{SnCl}_4$ . Das zeigt sich auch im Verhalten gegen  $\text{NH}_3$ , mit dem  $\text{GeCl}_4$  nach SCHWARZ und SCHENK<sup>1)</sup> sich in ähnlicher Weise umsetzt wie  $\text{SiCl}_4$ , und keine Ammoniakate bildet, wie  $\text{SnCl}_4$ . Mit  $\text{NH}_3$  besitzt  $\text{PH}_3$  im Verhalten gegen Salze kaum Ähnlichkeit. Das erscheint nicht merkwürdig, da die beiden Gase auch in vielen anderen Eigenschaften voneinander abweichen.  $\text{PH}_3$  und  $\text{NH}_3$  stehen in ähnlichen Verhältnisse zueinander wie  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Andererseits entsprechen die Analogien zwischen  $\text{PH}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}$  denen zwischen  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$ .

Die Festigkeit der  $\text{PH}_3$ -Bindung läßt sich an Hand der bisher gefundenen Zersetzungsdrucke nur abschätzen.<sup>2)</sup> Die aufgefundenen Phosphoniakate besitzen mit Ausnahme von  $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{PH}_3$  überraschend kleine Drucke. Diese Eigentümlichkeit wird um so auffälliger, als sie bei den sonst so ähnlichen Thiohydraten nicht zu finden ist. Der Zersetzungsdruck der letzteren ist in der Nähe von  $0^\circ$  meist größer als 100 mm, beträgt dagegen bei den Phosphoniakaten bis auf die erwähnte Ausnahme höchstens wenige Millimeter, wie die folgende Übersicht zeigt.

Tabelle 2  
Gesamtdruck von Phosphoniakaten bei  $0^\circ$

Körper	$\text{TiCl}_4 \cdot \text{PH}_3$	$\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{PH}_3$	$\text{TiBr}_4 \cdot \text{PH}_3$
<i>p</i> mm	< 5	138	< 2
Körper	$\text{TiBr}_4 \cdot 2\text{PH}_3$	$\text{SnCl}_4 \cdot 1,5\text{PH}_3$	$\text{SnBr}_4 \cdot 1,5\text{PH}_3$
<i>p</i> mm	27	< 6	< 1

<sup>1)</sup> R. SCHWARZ u. P. W. SCHENK, Berichte **63** (1930), 296.

<sup>2)</sup> Für genauere Vergleiche ist die Ermittlung der Wärmetönung der Anlagerungsreaktion geplant. Ihre Berechnung wird sich nur bei den Diphosphinen



Die in den kleinen Drucken zum Ausdruck kommende große Festigkeit der  $\text{PH}_3$ -Bindung läßt sich nicht mit dem Dipolmoment des  $\text{PH}_3$ -Moleküls erklären; denn dieses ist geringer als das des  $\text{H}_2\text{S}$ . Berücksichtigt man aber die Deformierbarkeit<sup>1)</sup> des angelagerten Moleküls, so erscheint die feste Bindung des  $\text{PH}_3$  plausibler. Die folgende Tabelle gibt eine Gegenüberstellung der Dipolmomente  $\mu$  und der Molekularrefraktionen  $R$  der drei Moleküle  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{PH}_3$ .

	$\mu \cdot 10^{18}$	$R$
$\text{NH}_3$	1,50 <sup>2)</sup>	5,60
$\text{H}_2\text{S}$	0,931 <sup>3)</sup>	9,45
$\text{PH}_3$	0,55 <sup>2)</sup>	11,73

Hiernach besitzt  $\text{PH}_3$  wohl ein kleineres Moment als  $\text{H}_2\text{S}$ , aber größere Deformierbarkeit. Durch ein elektrisches Feld wird daher das  $\text{PH}_3$ -Molekül stärker polarisiert als  $\text{H}_2\text{S}$ . Zum Eigenmoment des Moleküls addiert sich das influenzierte Moment, das bei  $\text{PH}_3$  besonders groß ist. Erst das resultierende Moment wird bestimmend für die Festigkeit der Bindung zwischen Salz und angelagertem Molekül. Ist das influenzierende elektrische Feld sehr stark, wie in der Nähe hochgeladener Kationen, so resultiert bei  $\text{PH}_3$  ein größeres Moment als bei  $\text{H}_2\text{S}$ . In schwächeren Feldern kann  $\text{H}_2\text{S}$  zufolge seines Eigenmoments der stärkere Dipol bleiben. So ließe sich erklären, warum positiv vierwertige Metalle, wie  $\text{Sn}^{++++}$  und  $\text{Ti}^{++++}$ ,  $\text{PH}_3$  fester binden als  $\text{H}_2\text{S}$ .

Daß auch der negative Bestandteil des Salzes, das Halogen, die Festigkeit der Bindung stark beeinflusst, zeigt ein Blick auf Tab. 2 (S. 254). In jedem Fall besitzen die Chloride wesentlich größere Drucke als die Bromide. Hieraus läßt sich mit einiger Wahrschein-

durch Aufnahme der Temperatur/Druckkurven durchführen lassen. Diese wegen der langsamen Druckeinstellung zeitraubenden Messungen sind noch nicht abgeschlossen. Bei den niederen Phosphinen ist der gleiche Weg nicht gangbar wegen der Unmöglichkeit, reine  $\text{PH}_3$ -Drucke zu messen. Hier wird voraussichtlich nur die kalorimetrische Bestimmung der Anlagerungswärmen zum Ziele führen.

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu A. EUCKEN, Chemische Physik (Leipzig 1930), S. 887ff.; ferner K. FAJANS, Z. Elektrochem. u. angew. phys. Chem. **34** (1928), 502; daselbst weitere Literatur.

<sup>2)</sup> H. E. WATSON, Chem. Zbl. 1928 I, S. 653.

<sup>3)</sup> C. T. ZAHN u. J. B. MILES, Chem. Zbl. 1928, II, 2527.

lichkeit auf Grund der von W. BILTZ und F. EPHRAIM in der Ammoniakatchemie entwickelten Anschauungen schließen, daß der  $\text{PH}_3$  zwischen die Salzbestandteile eingebaut wird, so daß mit der Anlagerung eine Dehnung des Salzmoleküls verbunden ist.<sup>1)</sup> Die Dehnungsarbeit ist bei den Chloriden größer als bei den weiträumigeren Bromiden, und daher liefern die letzteren beständigere Phosphoniate. Für einen weitgehenden Einbau des  $\text{PH}_3$  sprechen ja an sich schon die geringen Drucke.

Ohne nähere Annahmen über die Art der Anlagerung lassen sich die in Rede stehenden Unterschiede erklären, wenn man zu der Vorstellung greift, daß das atomare Kraftfeld des Zentralatoms durch die Halogenatome und das  $\text{PH}_3$ -Molekül in gleichem Sinne beansprucht wird, wobei die Art der Bindung in beiden Fällen durchaus verschieden sein kann. Die Beanspruchung durch Chlor ist größer als durch Brom, weshalb das Kraftfeld beim Chlorid für Einwirkungen des  $\text{PH}_3$  weniger zur Verfügung steht als beim Bromid<sup>2)</sup>.

#### Zusammenfassung

$\text{PH}_3$  zeigt in seinem Verhalten gegen die Tetrahalogenide der 4. Gruppe des periodischen Systems große Ähnlichkeit mit  $\text{H}_2\text{S}$ . Wie dieser wirkt er in verflüssigtem Zustand auf einige Salze lösend; mit anderen bildet er Anlagerungsverbindungen, die denen des  $\text{H}_2\text{S}$  sehr ähneln. (Zusammenstellung in Tabelle 1, S. 253.) Jedoch ist  $\text{PH}_3$  in den bisher aufgefundenen Verbindungen trotz seines kleineren Dipolmoments fester gebunden als  $\text{H}_2\text{S}$  in den entsprechenden Thiohydraten. Diese Erscheinung wird mit der größeren Deformierbarkeit des  $\text{PH}_3$  erklärt. Die Versuche sollen fortgesetzt werden.

Herrn Geheimrat Prof. Dr. O. BRUNCK bin ich für sein reges Interesse an den Versuchen und für Bereitstellung der Institutsmittel zu größtem Dank verpflichtet.

<sup>1)</sup> Vgl. dazu insbesondere W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **130** (1923), 93.

<sup>2)</sup> F. EPHRAIM, Chemische Valenz- und Bildungslehre. Leipzig 1928. S. 283.

**Freiberg** (Sachsen), Chemisches Laboratorium der Bergakademie.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. April 1930.



## Das Sauerstofffluorid $\text{OF}_2$

Von OTTO RUFF und WALTER MENZEL

Mit 3 Figuren im Text

LEBEAU und DAMIENS haben das Sauerstoff-2-fluorid bei der elektrolytischen Zersetzung einer wasserhaltigen Lösung von Kaliumbifluorid in Fluorwasserstoff<sup>1)</sup> und bei der Einwirkung von Fluor auf verdünnte Natronlauge<sup>2)</sup> gewonnen.

RUFF hatte bei der Beschäftigung mit ähnlichen Versuchen festgestellt<sup>3)</sup>, daß bei der Reaktion von Fluor mit Wasserdampf neben  $\text{HF}$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{O}_3$  zwei fluorhaltige Stoffe entstanden, deren einer in den zwischen  $0^\circ$  und  $-35^\circ$ , der andere in den zwischen  $-160$  und  $-170^\circ$  übergehenden Fraktionen der Reaktionsprodukte enthalten war. Die Beobachtung veranlaßte uns zum Studium der Reaktion des Fluors auch mit anderen Oxyden; das Ergebnis war ebensowenig eindeutig. Der Nachweis von in kleiner Menge eventuell gebildetem Sauerstofffluorid erwies sich wegen des Fehlens kennzeichnender Zahlen für diese Verbindung als zu schwierig. Eine Fortsetzung der Versuche aber erschien ohne die Kenntnis derartiger Zahlen zwecklos.

Um solche Zahlen zu beschaffen, haben wir das LEBEAU-DAMIENS'sche Fluorid in größerer Menge hergestellt, es durch fraktionierte Destillation auf einen Reinheitsgrad von mindestens 98,5% gebracht und an ihm Dampfdruck und Bildungswärme gemessen. Die Schmelztemperatur des Fluorids haben wir mit Herrn KLAUS CLUSIUS bestimmt (vgl. die folgende Arbeit). Die Einzelheiten der zum Teil recht schwierigen Versuche werden im experimentellen Teil dieser Mitteilung beschrieben; über das Ergebnis berichten wir zusammenfassend am Schluß.

### Experimentelles

#### I. Darstellung des rohen $\text{OF}_2$

LEBEAU und DAMIENS haben die Einzelheiten ihrer Versuche so weit beschrieben, daß die Darstellung des Rohfluorids vermittelt

<sup>1)</sup> LEBEAU u. DAMIENS, Compt. rend. 185 (1927), 652.

<sup>2)</sup> LEBEAU u. DAMIENS, Compt. rend. 188 (1928), 1253.

<sup>3)</sup> RUFF, Z. angew. Chem. 41 (1928), 1291.

der Einwirkung von  $F_2$  auf verdünnte NaOH grundsätzlich keine Schwierigkeiten macht. Trotzdem dürfte jedem, der dieses Fluorid kennenzulernen wünscht, eine Beschreibung unserer nach den Angaben der genannten Forscher zusammengestellten Apparatur (vgl. Fig. 1) willkommen sein.

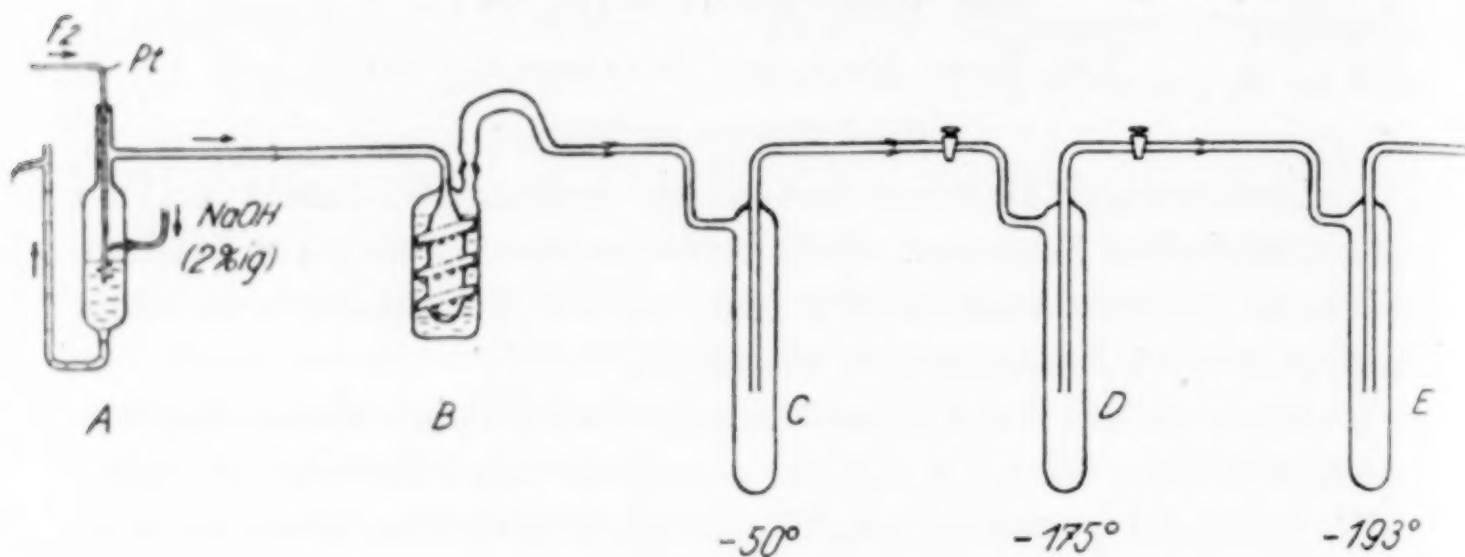
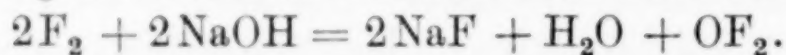


Fig. 1

Die Bildung des Fluorids vollzieht sich nach der Gleichung:



Die Gefäße A—E (Fig. 1) bestehen aus gewöhnlichem Glas. A enthält 2%ige Natronlauge, die, von einem hochgestellten Vorratsgefäß kommend, das Gefäß A mit einer Geschwindigkeit von 0,5 L/h bei einer Produktion von 1 Liter  $F_2$ /h in der angedeuteten Richtung durchströmt. Damit ist die Aufrechterhaltung der Konzentration der NaOH auch bei stundenlangem Betrieb gewährleistet. Durch das innen 2 mm weite Platinrohr Pt tritt das elektrolytisch aus geschmolzenem  $KHF_2$  an einer Graphitanode entwickelte  $F_2$  mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1 Liter pro Stunde (etwa 7,5 Amp. Stromstärke) in die Natronlauge ein. Die Gasbläschen durchstreichen die Lauge in einer Schicht von 1 cm Höhe. Die entstehenden Gase (in der Hauptsache  $OF_2$  und  $O_2$ ) werden in der kleinen Waschflasche B durch Waschen mit reinem Wasser von Spuren nicht umgesetzten Fluors befreit. In C geben sie die mitgerissenen  $H_2O$ -Dämpfe und HF-Nebel ab. In D sammelt sich das  $OF_2$ , verdünnt durch flüssigen Sauerstoff, als gelbliche Flüssigkeit, in E im wesentlichen nur  $O_2$ .

Die Ausbeute beträgt in 30 Std. etwa 20 cm<sup>3</sup> fl. Rohfluorid in D, enthaltend etwa 50 Vol.-% fl. Sauerstoff, d. h., etwa 16,5 g  $OF_{2fl.}$  neben 11,2 g  $O_{2fl.}$ ; das sind etwa 45% der Theorie an  $OF_2$ .

Die Ausbeute ging in 2 Fällen merkwürdigerweise fast auf Null



zurück, als wir das aus dem Fluorapparat kommende  $\text{F}_2$  nicht direkt verwendeten, sondern erst verflüssigten und dann wieder vergasten.

## II. Reinigung des Rohfluorids

Für die Reinigung des Rohfluorids hat sich der in Fig. 2 gezeichnete Apparat bewährt. Er ist ganz aus Quarzglas gefertigt und besteht aus dem Sammelgefäß *a* und der Fraktionierkolonne *b*.

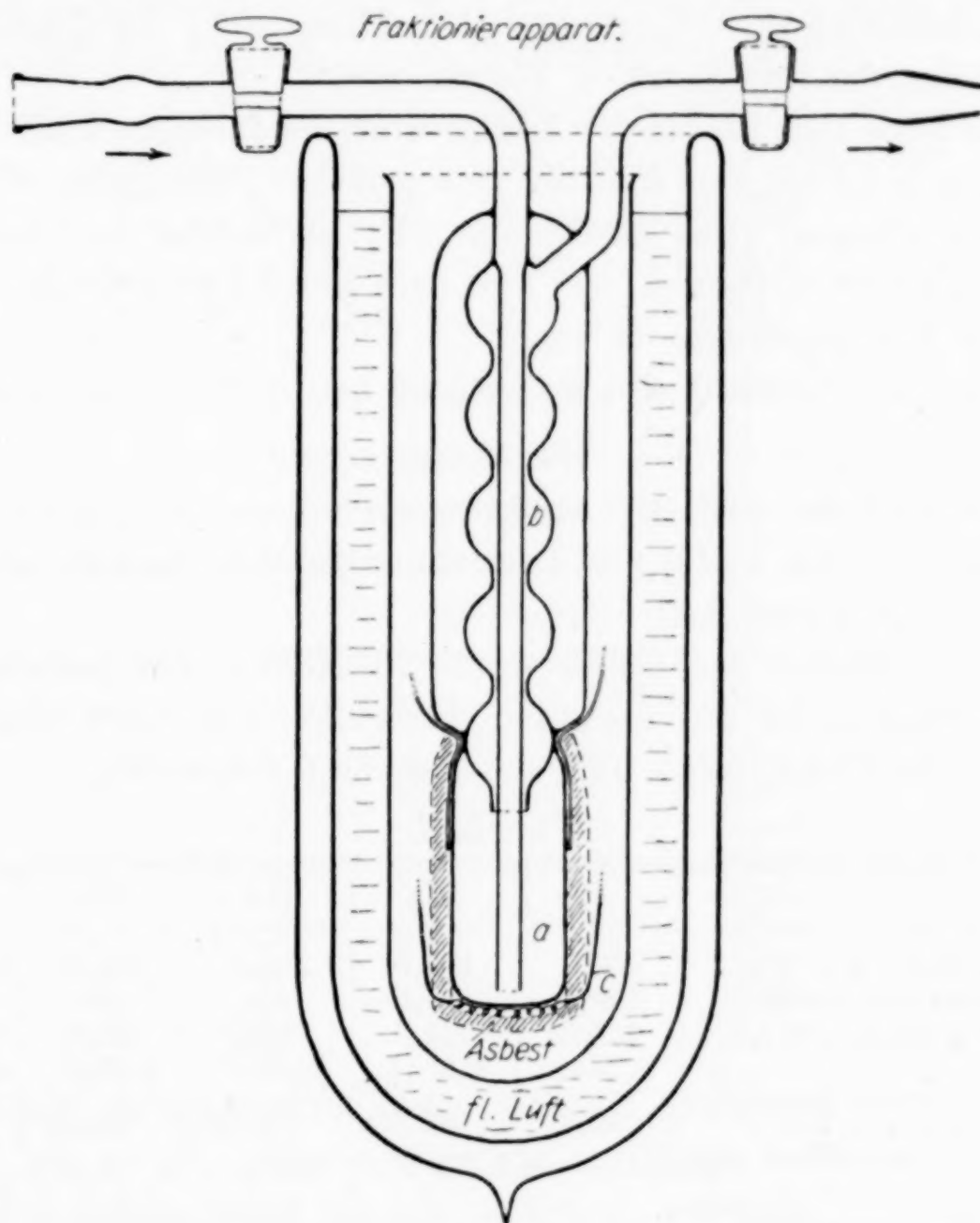


Fig. 2

Die Fraktionierkolonne ist in einen evakuierten Mantel eingeschlossen. Durch ihre Mitte führt das Zuleitungsrohr für das zu fraktionierende Gas. Das Sammelgefäß *a* wird am Boden durch einen Heizdraht *c* geheizt und ist durch einen Asbestmantel nach außen isoliert. Die Lötstellen von 3 hintereinander geschalteten Thermoelementen liegen unter dem Asbestmantel dem Sammelgefäß an und gestatten, die Temperatur seines oberen Drittels zu verfolgen. Der Fraktionierapparat befindet sich in einem weiten Reagenzglas und

dieses in einem Gefäß mit flüssiger Luft. Wenn die Geschwindigkeit der Destillation richtig einreguliert ist, so regelt die in den einzelnen Kugeln des Aufsatzes sich sammelnde Flüssigkeit das Temperaturgefälle. Bei vorsichtigem Arbeiten genügt eine einzige Fraktionierung, um in der bei  $-152^{\circ}$  (Außentemperatur) übergehenden Fraktion ein mindestens 98,5%iges  $\text{OF}_2$  zu gewinnen. Der Vorlauf besteht im wesentlichen aus  $\text{O}_2$ . Mit der Untersuchung des Nachlaufes sind wir noch beschäftigt (s. u.). Ausbeute: Etwa 40% der Theorie, berechnet aus der angewandten Fluormenge.

Das reine  $\text{OF}_2$  ist bei der Temperatur der flüssigen Luft in einer Schicht von 1,5 cm eine intensiv gelb gefärbte Flüssigkeit mit einem Stich ins Braune. Das gasförmige  $\text{OF}_2$  ist farblos und hat einen charakteristischen Geruch, der von dem des  $\text{F}_2$  verschieden ist. Es reizt die Atmungsorgane heftig.

Das spez. Gewicht des fl.  $\text{OF}_2$  ist bei  $-190^{\circ}$  etwa 1,65.

### III. Analyse

Der Analyse dienten Dichtebestimmungen (a), gravimetrische Bestimmungen des  $\text{F}_2$  (b) und Bestimmungen der Oxydationswirkung gegenüber Jodwasserstoff (c).

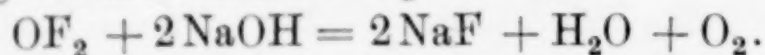
a) Die Dichte des Gases wurde in Kolben aus gewöhnlichem Glas bestimmt, in die es unter Ausschluß von Luft eingelassen wurde. Die Einzelheiten sind aus Tabelle 1 ersichtlich.

Tabelle 1

	I	II	III	IV	V
Vol. des Kolbens . . . .	152,6	165,9	205,1	164,2	164,2 cm <sup>3</sup>
Temperatur des Gases .	0°	21,5°	0°	0°	0°
Druck des Gases . . . .	714,5	717,0	750,5	750,5	730,5 mm
Gewicht . . . . .	0,3440	0,3511	0,4918	0,3931	0,3822 g
Dichte . . . . .	53,7	54,24	54,42	54,33	54,2

(Theorie = 54,1 für  $F = 19,05$ ).

b) Zur gravimetrischen Bestimmung des  $\text{F}_2$  wurde das in einem Kolben befindliche Sauerstofffluorid mit heißer, 10%iger Natronlauge 20 Minuten geschüttelt. Es zersetzte sich dabei unter Entwicklung des gleichen Volumens  $\text{O}_2$ :



In der alkalischen Lösung wurde das  $\text{F}_2$  als  $\text{CaF}_2$  in der bekannten Weise gefällt. Angewandte Menge Gas: 0,4498 g. Gefunden 0,3154 g  $\text{F}_2$ , d. h. 70,12% (Theorie 70,42%).

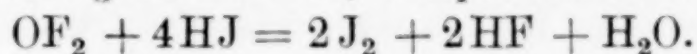
Das  $\text{F}_2$  konnte auch dadurch bestimmt werden, daß man das  $\text{OF}_2$  unter Ausschluß von Luft auf geschmolzenes Natrium wirken



ließ, welches vorher unter Erhitzen im Vakuum entgast worden war. Es wurde vom Na unter Feuererscheinung bis auf einen minimalen Rest aufgenommen, dessen Menge bei der Berechnung berücksichtigt worden ist. Bestimmungsform des F<sub>2</sub>:CaF<sub>2</sub>. Angewandte Gasmenge: 0,3926 g. Gefunden: 0,2733 g F<sub>2</sub>, d. h. 69,61%.

c) Zur Bestimmung des Oxydationswertes wurde eine salzsaure Jodkalilösung in einen mit dem Gas gefüllten Kolben eingelassen, das sich abscheidende Jod mit n/10-Thiosulfat titriert und zum verschwundenen Gasvolumen in Beziehung gesetzt.

Beispiel: Die absorbierte Gasmenge betrug 140,2 cm<sup>3</sup> entsprechend 0,00625 Mol Gas; die abgeschiedene Jodmenge, titriert mit 250,0 cm<sup>3</sup> n/10-Thiosulfat, 0,0250 g-Atome Jod. Auf 1 Mol OF<sub>2</sub> kommen demnach 4 g-Atome Jod, entsprechend der Gleichung:



#### IV. Dampfdruck

Die Dampfdruckmessungen wurden ebenso ausgeführt, wie sie in der Arbeit über die Konstanten des ClF beschrieben sind<sup>1)</sup>. Tabelle 2 enthält die beobachteten Werte.

Tabelle 2

<i>t</i> ° C	<i>T</i> abs.	1/ <i>T</i> · 10 <sup>3</sup>	<i>p</i> mm gemessen	log <i>p</i>	<i>p</i> mm berechnet
— 191,5	81,6	12,26	3,2	0,505	3,2
— 183,5	89,6	11,16	12,4	1,093	10,8
— 168	105,1	9,52	93,2	1,969	84,5
— 163	110,1	9,08	169,7	2,230	149,6
— 161	112,1	8,92	211,9	2,326	187,1
— 157	116,1	8,61	289,4	2,462	286,4
— 150,5	122,6	8,16	546,0	2,737	550,8
— 148	125,1	7,99	692,6	2,840	695,0

Durch Extrapolation findet man als Siedetemperatur — 146,5° entspr. 126,6° abs. Die in der letzten Spalte verzeichneten Werte sind nach folgender Gleichung berechnet worden:

$$\log p = 9,219 - 953,8 \cdot \frac{1}{T} + 1,867 \cdot 10^5 \cdot \frac{1}{T^2}.$$

Aus der integrierten Form der vereinfachten CLAUSIUS-CLAPEYRON'schen Gleichung

$$\log p = - \frac{A}{4,573 \cdot T_s} + C$$

folgt: *A* = — 2,508 Cal pro Mol OF<sub>2</sub>. Die TROUTON'sche Konstante ist gleich *A*/*T<sub>s</sub>* = 19,8.

<sup>1)</sup> RUFF u. LAASS, Z. anorg. u. allg. Chem. 183 (1929), 215.

Als kritische Temperatur ermittelt sich:  $\frac{126,6 \cdot 3}{2} = 189,9$  abs. entsprechend rund  $-83^{\circ}\text{C}$ .

### V. Schmelztemperatur

Über das Verfahren zur Ermittlung der Schmelztemperatur wird in der folgenden Arbeit gesondert berichtet werden. Hier sei nur mitgeteilt, daß sie zu  $-223,8^{\circ}\text{C}$  gefunden wurde.

### VI. Bildungswärme

Die Kenntnis dieser Größe war insofern von besonderer Bedeutung, als man nach der Art der Gewinnung des Fluorids da-

mit zu rechnen hatte, daß das  $\text{OF}_2$  endotherm war. Vorversuche, bei denen das trockne  $\text{OF}_2$  unter Atmosphärendruck in einem Glaskolben mit Funkenstrecke durchfunkt wurde, zeigten, daß es unter diesen Bedingungen selbst bei Einschaltung einer kräftigen Leidener Flasche nicht zur Explosion zu bringen war bzw. daß seine Wärmetönung nicht sehr stark negativ sein konnte. Die nachstehend mitgeteilten Zahlen entsprechen dieser Erwartung.

Da bei der Verbrennung des  $\text{OF}_2$  mit  $\text{H}_2$  neben  $\text{HF}$  auch Wasser entsteht bzw. eine hochkonzentrierte wäßrige Flußsäure, war es nicht möglich, mit der beim  $\text{ClF}$  beschriebenen Apparatur zu arbeiten. Ein Teil des  $\text{H}_2\text{O}$  und der  $\text{HF}$  blieb im Kalorimeter und in dem Ableitungsrohr von diesem zurück. Zugleich blieb der Umfang der Hydratation (Hydratationswärme!) unbestimmt. Nach mancherlei Vorversuchen, deren Einzelheiten hier zu schildern, zu weit führen würde, kamen wir mit folgendem Calorimeter zum Ziel (Fig. 3).

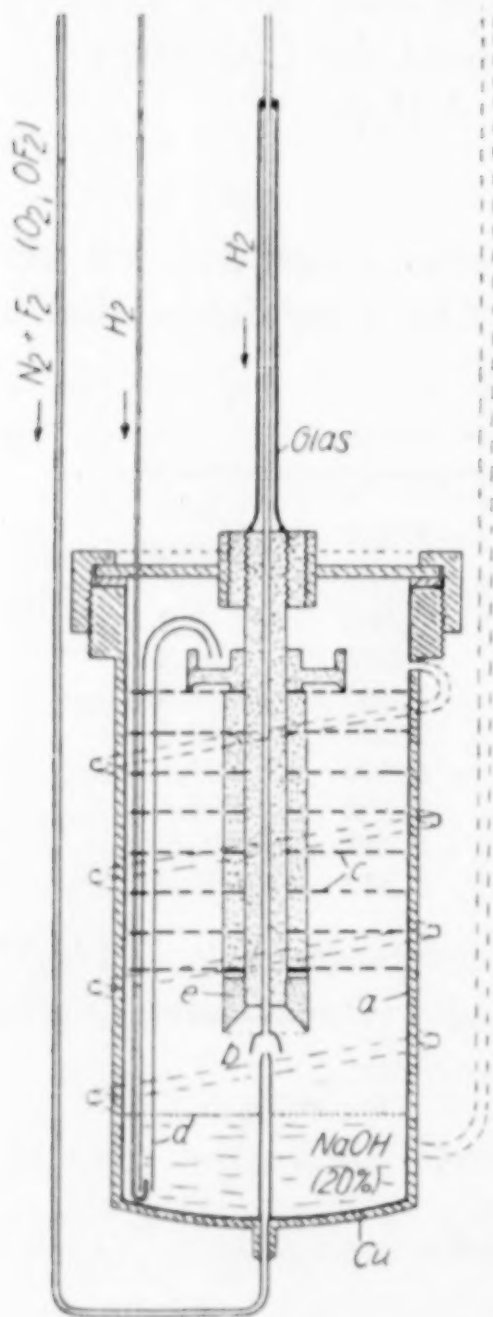


Fig. 3

Das Calorimetergefäß aus Kupfer besitzt eine Auskleidung *a* von Platin und enthält die Funkenstrecke *b*, die ein zuverlässiges Funken gestattet. Im oberen Teil des Gefäßes sind 8 Platindraht-



netze *c* angeordnet, über die während des Versuches 20%ige NaOH herabrieselt. Die Lauge wird aus dem unteren Teil durch eine kleine Pumpe *d* nach oben befördert. Sie wird mit Wasserstoff betrieben und hebt bei einer  $\text{H}_2$ -Geschwindigkeit von  $27 \text{ cm}^3/\text{Min.}$   $4 \text{ cm}^3$  NaOH pro Minute. Der Kreislauf der Lauge beschleunigt gleichzeitig den Temperatúrausgleich im Innern. Durch die Hartgummikappe *e*, die als Schirm wirkt, wird die Lauge von der Funkenstrecke ferngehalten. Von oben läßt man Wasserstoff mit einer Geschwindigkeit von  $100 \text{ cm}^3$  pro Minute zuströmen, nachdem er durch Überleiten über erhitzten Platinasbest,  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  gereinigt worden ist. Durch das untere Einleitungsrohr strömt dauernd eine kleine Menge reinen trocknen Stickstoffs (etwa  $8 \text{ cm}^3$  pro Minute), um ein Eindringen von  $\text{H}_2$  in dieses Rohr zu verhüten. Diesem Stickstoffstrom wird beim eigentlichen Versuch das zu verbrennende Gas beigemischt. Die Temperaturzunahme des Calorimeterwassers betrug  $0,07\text{--}0,09^\circ$  pro Minute. Nachdem der gebildete Fluorwasserstoff von der Natronlauge gebunden worden ist, verlassen die feucht gewordenen Gase ( $\text{N}_2$ , überschüssiger  $\text{H}_2$  und ev. Spuren HF) durch ein spiralig um das Gefäß herumgelegtes Rohr das Calorimeter und geben ihren Wärmeinhalt an das Wasser ab. Die ev. mitgeführte Flußsäure wird in 2 mit konz. NaOH beschickten Absorptionsgefäßen, die Feuchtigkeit in 2  $\text{CaCl}_2$ -Rohren und einem  $\text{P}_2\text{O}_5$  Rohr zurückgehalten. Das Calorimeter arbeitet so gut, daß nicht einmal Spuren von HF der Bindung durch die Lauge im Calorimeter selbst entgehen.

Für jeden Versuch wurde die Funkenwärme und der Wasserwert der Apparatur besonders ermittelt. Nach Beendigung eines Versuches wurde der Wasserstoff aus dem Calorimeter und den Absorptionsgefäßen durch trockenen Stickstoff verdrängt, das Calorimeter abgetrocknet und über Nacht in verschlossenem Zustand sich selbst überlassen, so daß es gewichtskonstant wurde. Durch Wägung des Calorimeters und der Absorptionsgefäße erfuhr man die Menge der entstandenen Reaktionsprodukte (HF und  $\text{H}_2\text{O}$ ). In der Natronlauge und sicherheitshalber auch in den Absorptionsgefäßen wurde der Fluorwasserstoff bestimmt (Fällung als  $\text{CaF}_2$ ). Die Verdampfungswärme des während des Versuches aus dem Calorimeter in die Absorptionsgefäße übergeführten Wassers bedurfte keiner Berücksichtigung, da die Geschwindigkeit der durchströmenden Gase vor und nach dem Versuch die gleiche war wie während des Versuches.

Dem Einwand, den man vielleicht gegen die Calorimeter-

konstruktion erheben könnte, daß der Temperatenausgleich im Inneren zu langsam erfolge und daß diese Unvollkommenheit durch Beobachtung des Ganges nicht behoben werde, haben wir Rechnung zu tragen gesucht einmal dadurch, daß wir die Zirkulation der Lauge einführten, und zum anderen dadurch, daß wir nicht die in der Literatur vorhandenen Zahlen für die Bildungswärme von HF und  $H_2O$  benutzten, sondern diese Zahlen für unsere Apparatur besonders ermittelten. Dadurch fielen auch die Bedenken weg, die gegen die Verwendung der Werte für die Hydratations- und Neutralisationswärme des HF bestanden.

So zerfiel denn die Aufgabe der Ermittlung der Bildungswärme des  $OF_2$  in 3 Teile: Verbrennung von  $F_2$ ,  $O_2$  und  $OF_2$ . Das Ergebnis der Versuche bringt die folgende Tabelle.

Tabelle 3

Versuchs-Nr.	a Verbranntes Gas	b Temp.- Erhöh. <i>t</i> ° C	c Was- ser- wert kg	d Ge- samte Wärme- ent- wick- lung Cal	e Ge- wogene Menge HF + $H_2O$ in g	f Ana- lytisch gefun- dener HF in g	g $H_2O$ aus ver- brannt. $OF_2$ in g	h $H_2O$ aus ver- brannt. $O_2$ in g	i Kor- rektur für die Bil- dung des $H_2O$ aus $O_2$ Cal	k Reak- tions- wärme pro Mol Cal
1	$F_2$ {	1,294	3,086	3,993	0,8980	0,8659	—	0,0321	0,122	89,7
2		1,165	3,096	3,607	0,7904	0,7685	—	0,0219	0,083	92,0
3	$O_2$ {	0,909	3,045	2,768	0,7293	—	—	0,7293	—	68,4
4		0,919	2,991	2,749	0,7218	—	—	0,7218	—	68,6
5	$OF_2$ {	1,361	3,033	4,128	0,9402	0,6445	0,2894	0,0063	0,024	255,5
6		1,145	3,052	3,495	0,8002	0,5455	0,2450	0,0097	0,037	254,3

Die Beschriftung der Tabelle erübrigt eine nähere Erklärung. In die Tabelle sind nur diejenigen Versuche aufgenommen worden, bei denen das Korrekturglied i (s. u.) möglichst klein gewesen ist.

Zur Berechnung sei folgendes bemerkt. Bei der Ermittlung der Bildungswärme des HF aus  $F_2$  ist die analytisch bestimmte Menge HF kleiner als die Gewichtszunahme der Apparatur wegen des  $O_2$ -Gehaltes des Fluors. Die Differenz ist deshalb unter h als  $H_2O$  in Rechnung gestellt und die in Frage kommende Wärmetönung (68,5 Cal pro Mol) als Korrekturglied (Spalte i) von der gesamten entwickelten Wärme abgezogen worden.

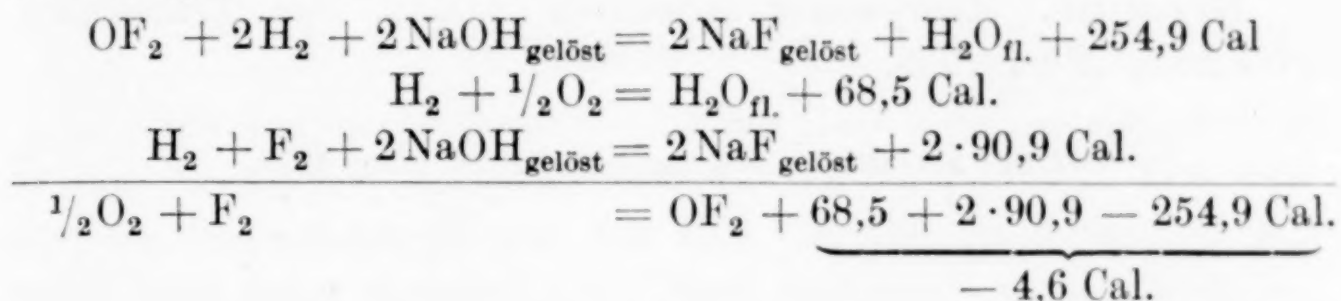
Bei der Verbrennung des  $OF_2$  ist aus der Menge des analytisch bestimmten HF (Spalte f) die zugehörige Menge  $H_2O$  berechnet worden (Spalte g). Die Summe  $f + g$  ist von e abgezogen



und die erhaltene Differenz  $h$  als H<sub>2</sub>O angesehen worden, welches aus einer geringen Menge O<sub>2</sub> stammt, der dem OF<sub>2</sub> beigemischt war. Die dieser Wassermenge entsprechende Korrektur findet sich in Spalte i.

Zur Berechnung der Bildungswärme des OF<sub>2</sub> verfügen wir über folgende Zahlen: Reaktionswärme des H<sub>2</sub> mit Fluor: 90,9; mit O<sub>2</sub>: 68,5 und mit OF<sub>2</sub>: 254,9 Cal.

So finden wir nun die Bildungswärme des OF<sub>2</sub> nach folgenden Gleichungen:



An und für sich arbeitet das Calorimeter befriedigend. Es ist nur die Fehlergröße der Fluorbestimmung, welche eine gewisse Unsicherheit in die Werte unserer Bestimmungen bringt. Diese Unsicherheit schätzen wir mit  $\pm 2$  Cal. Der Wert der Bildungswärme von 1 Mol OF<sub>2</sub> aus den Elementen ist darum vorläufig mit  $- 4,6 \pm 2$  Cal anzusetzen.

#### VII. Der Nachlauf aus dem Rohfluorid

In den dem OF<sub>2</sub> folgenden Fraktionen des Rohfluorids fanden sich in kleiner Menge auch noch andere Fluoride, unter denen wir auf Grund ihres erheblichen Oxydationsvermögens gegen Jodwasserstoff noch höhere Fluoride des Sauerstoffs vermuten. Wir haben sie bis jetzt nur in unreiner Form, d. h. gemischt mit Kohlenstofffluoriden erhalten, weil wir unser Fluor an Graphitanoden in geschmolzenem Kaliumbifluorid entwickelt hatten. Diese Kohlenstofffluoride begleiten das Fluor zwar nur in kleiner Konzentration; sie reichern sich in bestimmten Fraktionen aber naturgemäß stark an.

Mit Versuchen, die in dem Nachlauf vermuteten höheren Sauerstofffluoride in reiner Form zu gewinnen, sind wir zur Zeit beschäftigt.

#### VIII. Zusammenfassung

1. Es werden bewährte Versuchsanordnungen zur Darstellung und Reinigung von OF<sub>2</sub> beschrieben.
2. Dichtebestimmungen und Analysen des Gases werden mitgeteilt.

3. Die Siedetemperatur des  $\text{OF}_2$  wurde zu  $-146,5^\circ \text{C}$ , die Schmelztemperatur zu  $-223,8^\circ \text{C}$  ermittelt.

4. In einem eigens dafür konstruierten Calorimeter wurde die Bildungswärme des  $\text{OF}_2$  zu  $-4,6 \pm 2 \text{ Cal pro Mol}$  gefunden.

Die Arbeit ist mit Unterstützung der „Deutschen Gemeinschaft zur Erhaltung und Förderung der Forschung“ ausgeführt worden. Wir fühlen uns ihr gegenüber zu größtem Dank verpflichtet.

*Breslau, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule, März 1930.*

Bei der Redaktion eingegangen am 24. März 1930.

---



## Die Schmelztemperaturen des Sauerstoff-2-fluorids und Stickstoff-3-fluorids

Von OTTO RUFF und KLAUS CLUSIUS

Mit 2 Figuren im Text

Die Schmelztemperaturen der beiden Gase liegen so tief, daß sie nur mit flüssigem Wasserstoff erreicht werden können. Ein Versuch, die Schmelztemperatur des  $\text{NF}_3$  dadurch zu erreichen, daß flüssige Luft unter vermindertem Druck verdampft wurde, hatte bewiesen, daß diese Temperatur unter  $-210^\circ \text{C}$  liegen mußte.

Der zur Ermittlung der Schmelztemperaturen benutzte Apparat ist in beistehender Fig. 1 abgebildet. Er wurde direkt in einen

Wasserstoffverflüssiger eingebaut: In einer evakuierbaren Glasbirne *A* hängt das Meßgefäß *B*, auf das zur Temperaturmessung außen ein 0,05 mm starker Platindraht als Thermometer mittels etwas Terpentinlack aufgeklebt ist. Um den Temperatúrausgleich in dem Schmelzgefäß zu be-

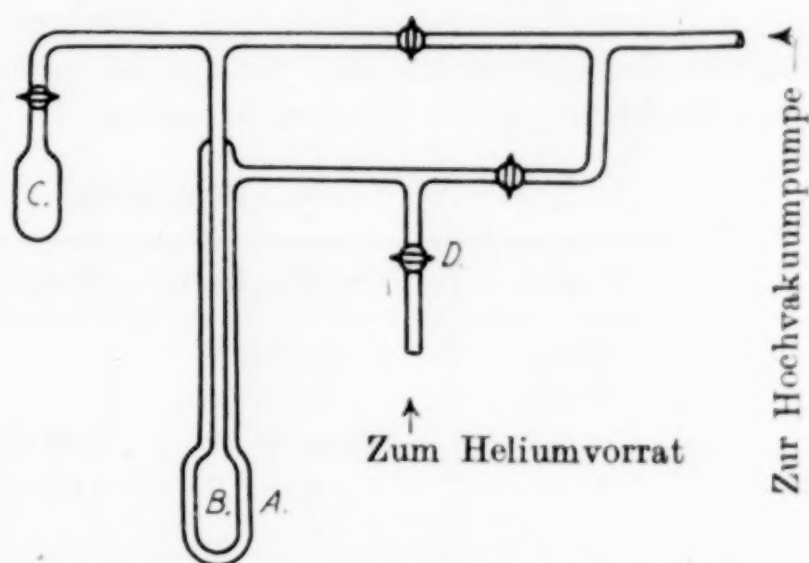


Fig. 1. Apparat zur Ermittlung von Schmelztemperaturen in fl.  $\text{H}_2$

schleunigen, ist der Innenraum mit einer Kupferblechspirale ausgestattet, die auch die Ausbildung eines senkrechten Temperaturgefälles verhindert. Die verflüssigten Gase befinden sich in dem mit einem Hahn verschlossenen Vorratsröhrchen *C* und können nach dem Anschmelzen an die Apparatur in das evakuierte Meßgefäß überdestilliert werden, wenn man *A* mit flüssiger Luft abkühlt. Der Temperatúrausgleich zwischen *A* und *B* wird durch etwas reines Helium ermöglicht, das durch den Hahn *D* eingelassen werden kann. Nun wird in dem Raum um *A* Wasserstoff verflüssigt

und die Substanz abgekühlt; dann wird das Wasserstoffdewargefäß durch ein solches mit flüssiger Luft ersetzt und nach Art der thermischen Analyse eine Erwärmungskurve aufgenommen.

Die erhaltenen Kurven zeigt Fig. 2.

Die Berücksichtigung der individuellen Eigenschaften des Temperaturmeßdrahtes geschah mittels der kürzlich von HENNING angegebenen Korrektions-

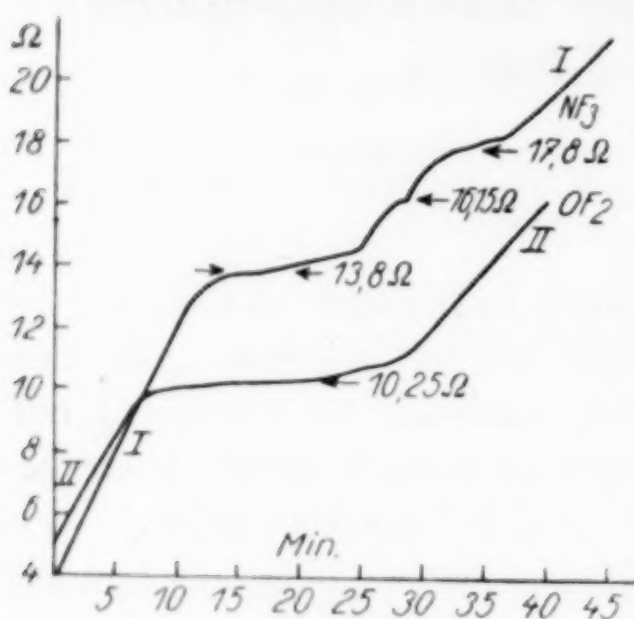


Fig. 2. Erwärmungskurven

formel<sup>1)</sup>, die auf die von ONNES und TUYN<sup>2)</sup> veröffentlichte Widerstandskurve für reinen Platindraht umzurechnen gestattet:

$$\frac{W_T}{W_0} - \frac{W_{T'}}{W_0'} = (273 - T) \left( A + \frac{B}{T + 10} \right);$$

hierbei bedeuten  $W_T$  den Sollwiderstand,  $W_{T'}$  den beobachteten Wert des Widerstandes,  $W_0$  und  $W_0'$  die dazugehörigen Widerstände bei  $0^\circ \text{C}$ ; die individuellen Konstanten  $A$  und  $B$  können aus zwei weiteren Eichpunkten ermittelt werden. Die Eichungen geschahen bei  $0^\circ$  mittels Eis, bei der Temperatur der flüssigen Luft mittels eines Sauerstoff-

dampfdruckthermometers und bei  $-253^\circ$  mittels des siedenden Wasserstoffs unter Beobachtung des Barometerstandes.

Eichtabelle

$T$ abs.	$W_{T'}/W_0'$ beob.	$W_T/W_0$ nach ONNES u. TUYN
20,3 <sub>4</sub>	0,01122	0,01300
81,4 <sub>3</sub>	0,2116 <sub>3</sub>	0,2131 <sub>5</sub>
Dann ist $A =$		$8,38 \cdot 10^{-6}$
		$B = -4,04 \cdot 10^{-5}$

Beim Sauerstoff-2-fluorid zeigte sich ein gut ausgeprägter Haltepunkt bei  $49,3^\circ$  abs. oder  $-223,8^\circ \text{C}$ ; andere Unregelmäßigkeiten im Verlauf der Kurve, die etwa auf eine Polymorphie im festen Zustande hätten hinweisen können, wurden bis  $20^\circ$  abs. nicht beobachtet. Nach der Schärfe des Schmelzpunktes zu urteilen, ist ein recht reines Produkt zur Untersuchung gekommen. Das Ergebnis besitzt insofern allgemeineres Interesse, als hier von allen chemischen Verbindungen diejenige vorliegt, die den tiefsten bisher bekannten Schmelzpunkt aufweist.

<sup>1)</sup> HENNING, Naturwissenschaften 16 (1928), 617.

<sup>2)</sup> ONNES u. TUYN, Comm. Leyd. 181 (1926), u. Comm. Leyd. Suppl. 58.



Bei der Untersuchung des Stickstoff-3-fluorids zeigte das Auftreten mehrerer, wenn auch geringfügiger Knicke in der Erwärmungskurve, daß es nicht vollkommen rein war. Das Fluorid enthielt zwei Verunreinigungen, mit deren Studium der eine von uns noch beschäftigt ist; diese schieden sich beim Abkühlen entweder in reiner Form oder in Verbindung mit  $\text{NF}_3$  ab.

Die durch das Schmelzen der Hauptmenge des Präparates zu etwa  $56,5^\circ \text{ abs.} = -216,6^\circ \text{ C}$  gegebene Schmelztemperatur ist deshalb als unterer Grenzwert anzusehen. Die durch die Gegenwart der Fremdstoffe veranlaßten Haltepunkte sind in den Kurven bei etwa  $61,8^\circ \text{ abs.}$  und  $64,3^\circ \text{ abs.}$  angedeutet.

#### Zusammenfassung

Die Schmelztemperatur von etwa 98,5%igem  $\text{OF}_2$  wurde zu  $49,3^\circ \text{ abs.}$  oder  $-223,8^\circ \text{ C}$  gefunden.

Ein ziemlich reines Präparat von  $\text{NF}_3$  erstarrte bis  $-210^\circ \text{ C}$  noch nicht; von einem etwas weniger reinen schmolz die Hauptmenge bei  $56,5^\circ \text{ abs.} = -216,6^\circ \text{ C}$ . Das Schmelzen war aber erst bei  $64,3^\circ \text{ abs.} = -208,8^\circ \text{ C}$  beendet. Die Schmelztemperatur des  $\text{NF}_3$  liegt somit etwas oberhalb  $56,5^\circ \text{ abs.} = -216,6^\circ \text{ C}$ .

*Breslau, Technische Hochschule, März 1930.*

Bei der Redaktion eingegangen am 24. März 1930.

## Über ein neues Chlorfluorid- $\text{ClF}_3$

Von OTTO RUFF und HERBERT KRUG

Mit einer Figur im Text

Bei der Bestimmung der Bildungswärme des Chlor-1-fluorids  $\text{ClF}$  beobachteten wir einen Gang der Reaktionswärmen derart, daß diese mit jeder neuen Bestimmung größer wurden, wenn einer Reihe solcher Bestimmungen das gleiche Präparat zugrunde lag. Eine Erklärung suchten wir mit der Hypothese, daß das  $\text{ClF}$  eine fluorreichere Chlorverbindung enthalte — etwa  $\text{ClF}_3$ , welche sich dem in das Calorimeter übergeführten  $\text{ClF}$  mit jeder neuen Entnahme in größerer Menge beimischte<sup>1)</sup>. Die Prüfung der Hypothese führte zu dem in dieser Mitteilung geschilderten Ergebnis; sie ließ uns das Chlor-3-fluorid finden, einen der interessantesten Stoffe, den wir bis dahin kennengelernt haben.

Die Darstellung des neuen Fluorids ist im Prinzip einfach. Man erhält es beim Erhitzen von  $\text{Cl}_2$  oder  $\text{ClF}$  mit einem Überschuß von Fluor. Die Ausbeute ist aber verhältnismäßig klein und seine Empfindlichkeit gegen Glas und bei Gegenwart geringster Mengen von H-Verbindungen (Wasser, Picein usw.) auch gegen Quarzglas groß. Gewöhnliches Glas wird von dem Fluorid in wenigen Minuten zerstört. Glaswolle fängt in seinen Dämpfen ohne weiteres Feuer. Bei der Verwendung von Quarzglas genügt das Hindurchleiten der Dämpfe z. B. durch Picein gedichtete Rohrleitungen, um den Reinheitsgrad des Fluorids auf 80 und weniger Prozente herabzudrücken, so daß die Dämpfe nicht mehr farblos, sondern gefärbt sind und ein grün bis rot gefärbtes festes Kondensat liefern. Als Zersetzungsprodukte treten neben  $\text{SiF}_4$  wahrscheinlich  $\text{ClF}$  und  $\text{O}_2$  und wohl auch ein rotes Oxyfluorid des Chlors auf. Diese Umstände und dazu die analytischen Schwierigkeiten, außerdem die Verunreinigung des Fluorids mit einem Fluorid des Kohlenstoffs, das sich an der Graphitanode des Fluorapparates bildet und mit dem  $\text{ClF}_3$  zusammen verdichtet, er-

<sup>1)</sup> Z. anorg. u. allg. Chem. **183** (1929), 221, Anm. 1. Wie wir jetzt wissen, enthielt schon das Ausgangsfluorid ein wenig  $\text{ClF}_3$ , dessen Konzentration mit dem Abdestillieren des  $\text{ClF}$  im Rückstand natürlich immer größer wurde.



schwerten die Darstellung und Kennzeichnung des reinen Fluorids erheblich. Wenn man aber nun nach unseren Vorschriften arbeitet, wird man finden, daß das  $\text{ClF}_3$  mit Sicherheit rein erhalten und trotz seiner Gefährlichkeit auch weiter verwendet werden kann. Das  $\text{ClF}_3$  ist als Gas und als fester Stoff in reinem Zustand farblos, als Flüssigkeit grünlich. Es schmilzt bei  $-83^\circ \text{C}$  und siedet unter 760 mm Druck bei rund  $11^\circ \text{C}$  (vgl. unten).

Die Mannigfaltigkeit seiner Reaktionsmöglichkeiten ist verblüffend. Organische Stoffe, soweit sie irgendwie fluorierbar sind, reagieren sofort unter Feuererscheinung. Ein Tropfen des flüssigen Fluorids auf Holz, Gewebe, Papier gegossen, veranlaßt sofort die Entzündung. Die meisten Elemente werden von dem Fluorid fast explosionsartig angegriffen; soweit dies nicht der Fall ist, genügt gewöhnlich eine Zündung mit etwas Kohle, um die Reaktion herbeizuführen, die meistens zum Schmelzen und Umherspritzen des Reaktionsproduktes führt. Aber auch viele Oxyde reagieren in ähnlicher Weise. Die Umsetzung des flüssigen  $\text{ClF}_3$  mit Wasser vollzieht sich mit peitschenartigem Knall, aber auch die des gasförmigen ist noch so heftig, daß es unmöglich ist, in einen Quarzkolben, der den Dampf des  $\text{ClF}_3$  enthält, Wasser eintreten zu lassen, ohne daß ein Teil der Flüssigkeit alsbald wieder herausgeschleudert wird.

Die Existenz des Chlor-3-fluorides läßt erwarten, daß auch das Brom und das Jod neben den bekannten noch höhere Fluoride bilden werden. Mit der Feststellung dieser Fluoride sind wir beschäftigt.

Herrn Dr. ASCHER, der uns bei dieser Arbeit unterstützt hat, sind wir zu Dank verpflichtet.

Insbesondere aber danken wir auch der „Deutschen Gemeinschaft zur Erhaltung und Förderung der Forschung“ für die Hergabe der Mittel, welche die Arbeit erforderte.

### Experimentelles

#### Darstellung des $\text{ClF}_3$

Man verwendet den gleichen Apparat wie für die Darstellung des  $\text{ClF}^1$ ). Nur schaltet man hinter den mit Kaliumfluorid zur Adsorption des HF beschickten Kupferzylinder A und vor der Heizkammer B ein Quarzgefäß der Form G ein, welches auf  $-170^\circ$  gehalten wird. In diesem sammeln sich die das Fluor verunreinigenden Stoffe, vor allem die Kohlenstofffluoride; dann aber auch etwas Chlor

<sup>1)</sup> RUFF-ASCHER, Z. anorg. u. allg. Chem. 176 (1928), 258 (Fig. 2).

und dessen Umsetzungsprodukte mit Fluor. Dies Chlor stammt aus dem rohen technischen Kaliumbifluorid. Drei Vorlagen hinter der Heizkammer<sup>1)</sup>, und zwar alle drei der Form G, dienen zur Verdichtung des  $\text{ClF}_3$  und  $\text{ClF}$  sowie des überschüssigen Fluors. Die Vorlage für das  $\text{ClF}_3$  aus Quarzglas wird auf  $-70^\circ \text{C}$  gehalten, der Gefährlichkeit dieses Stoffes wegen am besten in einem Kupferblock. Die zweite Vorlage, wieder aus Quarzglas, ist für das  $\text{ClF}$  bestimmt und wird auf  $-150^\circ \text{C}$  gehalten; die dritte aus gewöhnlichem Glas für das

überschüssige Fluor wird in flüssiger Luft gekühlt. Den Abschluß der Apparatur bildet ein mit KF beschicktes Glas- oder Kupferrohr; es hat die Luftfeuchtigkeit festzuhalten.

Bei einem Fluorstrom von rund  $1200 \text{ cm}^3/\text{Stunde}$  und einem Chlorstrom von rund  $800 \text{ cm}^3/\text{Stunde}$  sammeln sich in den Vorlagen im Verlaufe von 8 Stunden etwa  $5 \text{ cm}^3 \text{ ClF}_3$  und etwa  $20 \text{ cm}^3 \text{ ClF}$ . Das Chlor wird vollständig verbraucht. Die Ausbeute an rohem  $\text{ClF}_3$  und rohem  $\text{ClF}$  steht im Verhältnis von etwa 1:4. Die in dem rohen  $\text{ClF}_3$  enthaltenen leichter flüchtigen Anteile lassen sich dadurch entfernen, daß man es 3 bis 6 Minuten unter einem Druck von etwa 20 mm hält. Schwerer flüchtige Anteile begleiten es, soweit wir bis jetzt übersehen können, nur, wenn das Zwischengefäß zwischen Trockenturm und Heizkammer weggelassen wird.

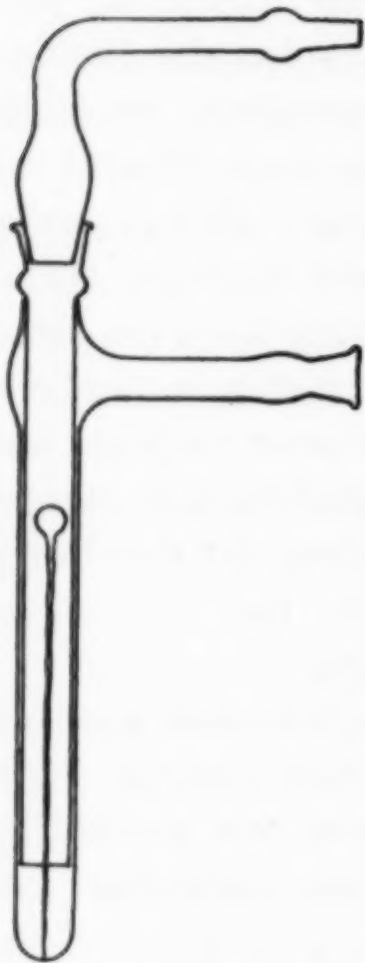


Fig. 1

### Eigenschaften

In reiner Form ist das  $\text{ClF}_3$  als Gas so gut wie farblos, als Flüssigkeit ist es lichtgrün; enthält es aber Zersetzungsprodukte, so wird es dunkelgrün bis braun. In festem Zustand ist es weiß. Es besitzt einen charakteristischen, durchdringenden Geruch, der an  $\text{ClF}$  erinnert.

Die Schmelztemperatur haben wir in der Mischung der flüssigen und festen Phase rund zu  $-83^\circ \text{C}$  gefunden. Zu ihrer Bestimmung benutzten wir Petrolätherbäder und ein Gefäß entsprechend Fig. 1 der Arbeit RUFF und LAASS<sup>2)</sup>. Das zur Messung

<sup>1)</sup> Die 3 Vorlagen ersetzen die 6 Vorlagen von Fig. 2 hinter B.

<sup>2)</sup> RUFF u. LAASS, Z. anorg. u. allg. Chem. 183 (1929), 214.



verwendete Thermoelement hatte drei Lötstellen und war gegen  $\text{O}_2$  und  $\text{CO}_2$  geeicht.

Auch den Dampfdruck haben wir so bestimmt, wie dies in der ebengenannten Arbeit von RUFF und LAASS beschrieben worden ist. Er wurde für das rohe Fluorid höher als für das gereinigte gefunden.

Die gemessenen Dampfdrucke des gereinigten Fluorids entsprechen der Gleichung:

$$\log p = 7,42 - 1,292 \cdot 10^3 \cdot \frac{1}{T}.$$

Man findet also für 760 mm  $11,3^\circ \text{C}$  und für 10 mm  $-71,9^\circ \text{C}$  und für 495 mm  $0^\circ \text{C}$ . Daraus folgt für die Verdampfungswärme<sup>1)</sup>

$$l_s = 5,9 \text{ Cal; für } \frac{l_s}{T_s} = 20,8 \text{ und für die kritische Temperatur } \frac{284,5 \cdot 3}{2} = 426,7^\circ \text{ abs.} = 153,5^\circ \text{C.}$$

Auch für das rohe Fluorid läßt sich eine Dampfdruckgleichung aufstellen:

$$\log p = 7,3 - 1,233 \cdot 10^3 \cdot \frac{1}{T};$$

sie führt zu einer Siedetemperatur von rund  $6^\circ \text{C}$  bei 760 mm. Es muß zunächst noch dahingestellt bleiben, durch welche leichter flüchtige Molekülart der höhere Dampfdruck bedingt ist.

Zur Kennzeichnung des reinen  $\text{ClF}_3$  eignet sich am besten der Dampfdruck bei  $0^\circ$ , welcher  $490 \pm 5$  mm beträgt.

Die Gasdichte haben wir stets kleiner gefunden als die theoretisch zu erwartende. Das Fluorid zersetzte sich teilweise in den Zuleitungsrohren während der Füllung der Dichtekolben, trotzdem wir alle Hähne in der Apparatur vermieden und die Rohre und Kolben aus Quarzglas gefertigt hatten. Die geringen Berührungsflächen des Gases mit dem für die Dichtung der Schliffflächen der Quarzglasapparatur nötigen Picein hatten die Zersetzung veranlaßt. Als wir die Dichtegefäße durch mehrfache Durchspülung mit dem Gas gegen dieses unempfindlich zu machen trachteten, mußten wir feststellen,

<sup>1)</sup> Bei einer Nachprüfung der für das  $\text{ClF}$  errechneten Werte [Z. anorg. u. allg. Chem. **183** (1929), 216] stellte sich heraus, daß diese falsch angegeben worden sind. Die Verdampfungswärme des  $\text{ClF}$  errechnet sich aus unseren Zahlen nach der CLAUSIUS-CLAPEYRON'schen Gleichung zu  $l_s = 4,8 \text{ Cal}$  und daraus die TROUTON'sche Konstante zu 28,0-Werten, deren Höhe uns nun, da wir das  $\text{ClF}_3$  als Verunreinigung des rohen  $\text{ClF}$  kennengelernt haben, veranlassen werden, die Dampfdruckkurve des  $\text{ClF}$  erneut aufzunehmen.

daß sie infolge der Bildung von  $\text{SiF}_4$  an Gewicht verloren hatten. Bei drei Versuchen erhielten wir nachstehendes Ergebnis:

Volumen des Dichtekolbens $\text{cm}^3$	Temperatur bei der Füllung $T$ abs.	Druck mm	Gewicht des Gases g	Molekular- gewicht
196,05	294,1	758,1	0,7029	86,71
183,72	287,2	494,2	0,4440	87,49
194,4	286,0	494,2	0,4738	87,93

Analyse: Bei einiger Übung gelingt es, das  $\text{ClF}_3$  in kleine Kugeln aus Quarzglas zu füllen<sup>1)</sup>. Zum Füllen der Kugeln benutzten wir den in Fig. 1 gezeichneten Apparat aus Quarzglas, in den wir das Fluorid zunächst eindestillierten, um es von hier aus bei  $-20^\circ$  bis  $-25^\circ$  durch abwechselndes Erhöhen und Vermindern des Druckes als Flüssigkeit in die vorher gewogenen Kugeln einsteigen zu lassen. Sobald sie gefüllt waren, hoben wir sie mit einer Kupferschleife heraus, kühlten sie mit flüssiger Luft ab und schmolzen die Kapillaren zu. Die gefüllten Kugeln wurden gewogen; die Differenz zum Leergewicht ergab die Menge aufgesogener Flüssigkeit. Nun kamen die Kugeln in Litergefäße, die  $150 \text{ cm}^3$  10%ige Natronlauge enthielten; die Gefäße wurden gut verschlossen. Nachdem die Gefäße der Explosionsgefahr wegen mit Tüchern umwickelt waren, wurden die Kapillaren der Kugeln durch Schütteln der Flaschen angebrochen. Brach hierbei die Kugel selbst, so wurde durch die Heftigkeit der Reaktion die Flasche zertrümmert.

Zur Bestimmung des Cl und F kochten wir die Lauge erst mit Hydrazinhydrat oder chlorfreiem Zinkstaub während etwa 1 Stunde (ohne aber hierbei eine vollkommene Reduktion zu erzielen, vgl. unten), füllten die Lösung dann auf  $500 \text{ cm}^3$  auf und bestimmten in aliquoten Teilen das Fluor in üblicher Weise als  $\text{CaF}_2$ <sup>2)</sup> und das Chlor als  $\text{AgCl}$ . Damit die Fällung des  $\text{AgCl}$  bzw. die Reduktion der letzten Reste von Chlorsäure vollständig wurde, mußte zu der warmen, salpetersauren,  $\text{AgNO}_3$ -haltigen Lösung noch mehrmals schweflige Säure zugefügt werden. So fanden wir folgende Zahlen:

Substanz	$\text{CaF}_2$	$\text{AgCl}$	Fluor	Chlor	Atom- verhältnis
0,5878	0,7417	0,9110	0,3608	0,2255	1 : 2,997
0,5713	0,7290	0,8740	0,3545	0,2160	1 : 3,07

<sup>1)</sup> Kugeln aus gewöhnlichem Glas wurden durch das Fluorid in wenigen Minuten zerstört.

<sup>2)</sup> RUFF, Die Chemie des Fluors. 1920.



Die Abweichung vom ganzzahligen stöchiometrischen Verhältnis 1:3 findet in den Schwierigkeiten der analytischen Bestimmung eine hinreichende Erklärung.

Die chemischen Eigenschaften sind bereits in der Einleitung kurz gekennzeichnet worden. Die Mannigfaltigkeit der beobachteten Reaktionen und der Verlauf der Reaktionen ergibt sich aus der Zusammenstellung in der folgenden Tabelle. Die ihr zugrunde liegenden Versuche führten wir in der Weise aus, daß wir flüssiges  $\text{ClF}_3$  aus Quarzglaskugeln zu den in kleinen Röhrchen befindlichen Stoffen hinzutropfen ließen. Die Tabelle gibt nur die nach diesem Verfahren gewonnenen Ergebnisse wieder:

Tabelle

Geprüfte Stoffe		Reaktion
Metalle	K, Mo, W, Fe, Rh, Ir, Os	Feuererscheinung
	Na, Ca	zunächst nicht wegen Krustenbildung, aber heftig beim Erwärmen
	Mg, Al, Cu, Ag, Pb, Zn, Sn	zunächst nicht; wohl aber explosionsartig nach Zündung mit Kohle
	Pd, ? Pt	nicht
	Hg	langsam
Nichtmetalle	Si, Prot, As, Sb, S <sup>1)</sup> , Se, Te, Br <sup>2)</sup> , J <sup>3)</sup>	Feuererscheinung
Wasser	H <sub>2</sub> O	Bildung von $\text{SiF}_4$ und einer roten bei etwa $-70^\circ$ erstarrenden Flüssigkeit ( $\text{ClOF}$ ?)
Oxyde	MgO <sup>*</sup> ), CaO <sup>*</sup> ), $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>*</sup> ), $\text{La}_2\text{O}_3$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{SnO}_2$ , $\text{PbO}_2$ <sup>*</sup> ), $\text{V}_2\text{O}_5$ <sup>*</sup> ), $\text{Ta}_2\text{O}_5$ <sup>*</sup> ), $\text{CrO}_3$ <sup>4)</sup> , $\text{Cr}_2\text{O}_3$ <sup>*</sup> ), $\text{MoO}_3$ <sup>*</sup> ), $\text{WO}_3$ <sup>*</sup> ), $\text{MnO}_2$ <sup>*</sup> ), $\text{P}_2\text{O}_5$ , $\text{B}_2\text{O}_3$ , $\text{As}_2\text{O}_3$	durchweg lebhaft, zum Teil unter Feuererscheinung (mit *) bezeichnet)
	ZnO, HgO, $\text{SiO}_2$ <sup>5)</sup> , $\text{ZrO}_2$ , $\text{ThO}_2$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$	nicht
Salze u. sonstige anorganische Verbindungen	KJ, $\text{K}_2\text{CO}_3$ , $\text{AgNO}_3$ , $\text{HgJ}_2$ <sup>*</sup> ), WC <sup>*</sup> ), Glaswolle <sup>*</sup> , Quarzwolle <sup>5)</sup> , $\text{H}_2\text{SO}_4$ konz., $\text{HNO}_3$ rauch., NaOH 10 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ig	lebhaft, zum Teil unter Feuererscheinung <sup>*</sup> )

<sup>1)</sup> S reagiert unter Bildung weißer Dämpfe, Geruch ähnlich  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ .

<sup>2)</sup> Br reagiert ohne Feuererscheinung unter Bildung einer rötlichen Flüssigkeit, die nicht mehr nach Br riecht und zwischen  $0^\circ$  und Zimmertemperatur vollständig verdampft (wahrscheinlich  $\text{BrF}_3$ ).

<sup>3)</sup> J verbrennt unter Bildung einer farblosen Flüssigkeit, die bei  $0^\circ$  nicht fest wird, an der Luft raucht, Glas verätzt und mit Wasser, Benzol und Äther heftig reagiert (wahrscheinlich  $\text{JF}_5$ ).

<sup>4)</sup>  $\text{CrO}_3$  reagiert heftig unter Bildung brauner Dämpfe ( $\text{CrO}_2\text{F}_2$ ?).

<sup>5)</sup> Vollkommen trockenes Quarzglas, auch Quarzwolle reagiert langsam, wird bei Anwesenheit von Feuchtigkeitsspuren dagegen schnell verätzt; es ent-

Tabelle (Fortsetzung)

G e p r ü f t e S t o f f e		Reaktion
Gase	$\text{NaCl}$ , $\text{K}_2\text{SO}_4$ , $\text{KNO}_3$ , $\text{HgSO}_4$ , $\text{HgCl}_2$	nicht
	$\text{H}_2$ , Leuchtgas, $\text{SO}_2$ <sup>1)</sup> , $\text{H}_2\text{S}$ <sup>1)</sup> , $\text{NH}_3$ <sup>1)</sup>	Entzündung
	Graphit <sup>2)</sup> , Graphitpulver <sup>2)</sup> , Holzkohle	Feuererscheinung
Kohlenstoff und organische Verbindungen	Benzol, Äther, Eisessig, $\text{CCl}_4$	sehr heftig, zum Teil explosionsartig ( $\text{CCl}_4$ erst beim Erwärmen)
	Paraffin, Hochvakuumfett, Picein, Tuch, Watte, Papier, Holz	sofortiges Aufflammen
	Gummischlauch	lebhaft unter Gasentwicklung; er wird dabei weiß und brüchig

## Zusammenfassung

Neben dem Chlor-1-fluorid besteht auch ein Chlor-3-fluorid, welches durch Erhitzen von  $\text{Cl}_2$  oder  $\text{ClF}$  mit überschüssigem  $\text{F}_2$  dargestellt wird. Die umkehrbare Reaktion  $\text{ClF} + \text{F}_2 \rightleftharpoons \text{ClF}_3$  führt zu einem Gleichgewicht, in dem bei  $250^\circ$  die Zahl der  $\text{ClF}$ -Moleküle ein Mehrfaches der  $\text{ClF}_3$ -Moleküle ist. Die Zusammensetzung des neuen Fluorids ist durch Analysen und Dichtebestimmungen sichergestellt. Seine physikalischen und chemischen Eigenschaften werden mitgeteilt.

Besonders bemerkenswert ist die Lebhaftigkeit und die Mannigfaltigkeit der Reaktionen des  $\text{ClF}_3$ .

steht ein grünes Gas und eine rote leicht flüchtige Flüssigkeit; gelegentlich beobachtet man an der Oberfläche des Glases auch die Bildung farbloser langer Nadeln.

<sup>1)</sup>  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{NH}_3$  bilden weiße Nebel.

<sup>2)</sup> Graphit und Graphitpulver reagieren nur mit den kleinsten Teilchen unter Feuererscheinung.

**Breslau**, Anorganisch-chemisches Institut der technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. März 1930.



## Zur Photochemie des Silbernitrits

Von M. BELENKY und W. P. JUSE<sup>1)</sup>

Mit 2 Figuren im Text

Dem Studium der photochemischen Prozesse der Silbersalze im allgemeinen sind zahlreiche Abhandlungen gewidmet, vorwiegend aber der Photochemie der Halogensalze, weil diese großes theoretisches Interesse bieten und vielfache Verwendung in der Photographie finden.

Trotz der außerordentlich großen Lichtempfindlichkeit des Silbernitrits sind die photochemischen Eigenschaften dieser Verbindung bisher wenig untersucht worden. Die einzigen bekannten Arbeiten über die Photochemie von  $\text{AgNO}_2$  stammen von HESS<sup>2)</sup> und RICHARDS und HEIMROD<sup>3)</sup>, von denen die erstere im Jahre 1828 erschienen ist.

HESS hebt nur die Lichtempfindlichkeit des Silbernitrats hervor, RICHARDS und HEIMROD den Einfluß von  $\text{AgNO}_3$  auf die Reduzierbarkeit des  $\text{AgNO}_2$  bis zum metallischen Silber unter der Einwirkung des Lichtes.

PLOTNIKOW betont in seinem Lehrbuch der Photochemie (350, 1920) die Wichtigkeit des Studiums der Photochemie dieses Salzes.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist, die Grenzen des photochemisch wirkenden Spektralgebietes möglichst genau anzugeben, und ferner den Mechanismus der photochemischen Reaktion zu erklären und zwar auf Grund einer von uns gemachten Beobachtung, daß eine gesättigte  $\text{AgNO}_2$ -Lösung mit den Kristallen dieses Salzes am Boden eines zugeschmolzenen Reagenzglases, nachdem sie während des Sommers (3—4 Monate) dem Lichte ausgesetzt war, sich zu metallischem, kristallinischem und glänzendem Silber reduzierte. Beim Öffnen des Reagenzgläschens war ein intensiver Geruch nach Stickoxyden wahrzunehmen.

<sup>1)</sup> Aus dem russischen Manuskript übersetzt von I. PINSKER, Berlin.

<sup>2)</sup> HESS, Pogg. Ann. **12** (1828), 261. (Zitiert nach PLOTNIKOW; Photochemie **357**, 1920.)

<sup>3)</sup> RICHARDS u. HEIMROD, Z. phys. Chem. **41** (1902), 310.

Das Freiwerden von Stickoxyden bei der Reduktion von  $\text{AgNO}_2$  konnten wir noch auf anderem Wege nachweisen, und zwar durch die Druckzunahme in dem zugeschmolzenen Reagenzgläschen mit  $\text{AgNO}_2$ -Lösung; zur Registrierung diente ein an das Reagenzglas angeschmolzenes Ölmanometer. Diese Versuche sind nur qualitativer Art; zu quantitativen Messungen haben wir weitere Untersuchungen vorgenommen.

Das von uns angewandte  $\text{AgNO}_2$  erhielten wir durch Fällern von  $\text{AgNO}_3$  mit  $\text{NaNO}_2$  und dreimaliges Umkristallisieren aus bis zu  $70^\circ$  erhitzten Lösungen. Die Kristalle in Form hellgelber, fast weißer Nadeln wurden abgesaugt und getrocknet.

Die Herstellung von  $\text{AgNO}_2$  wurde wie diese ganze Arbeit in einem dunklen Zimmer ausgeführt. Die Lösung  $\text{AgNO}_2$ , die wir während der Dauer der Untersuchung benutzten, war bei  $14^\circ$  gesättigt und vom Bodenkörper abgegossen.

Der Titer von  $\text{AgNO}_2$  wurde jeden 3. bis 4. Tag kontrolliert; er blieb während der ganzen Zeit konstant. Die untersuchten Lösungen befanden sich in zylindrischen Glasgefäßen (Höhe 15 mm, Durchmesser 25 mm), die mit geschliffenen Deckeln aus Quarz, Uviolglas und gewöhnlichem Glas geschlossen waren; sie dienten als Fensterchen für die Beleuchtung. Der übrige Teil der Gefäße war mit Stanniol umwickelt. Das ganze Gläschen bis zum Fensterchen befand sich in einem Wasserbad, dessen Temperatur zwischen  $14,5$  und  $15,5^\circ$  schwankte.

Als Lichtquelle diente eine Quarz-Quecksilberlampe von der Firma Heraeus (120 Volt und 3,5 Amp.). Zur Kontrolle der Heizung dienten ein Amperemeter (Empfindlichkeit 0,01 Amp.) und ein an den Klemmen der Lampe eingeschaltetes Voltmeter. Die Belichtung der Lösung begann erst, nachdem Spannung und Stromstärke ziemlich konstant blieben (55—60 Volt Klemmspannung; 3,5 Amp. Stromstärke), was etwa nach 15—20 Minuten erfolgte. Der Abstand von der Lampe bis zum Gläschen betrug bei sämtlichen Versuchen etwa 13,5 cm. Die von der Lampe ausgesandte Strahlungsenergie sowie die durch das Lichtfilter durchgegangene und von der  $\text{AgNO}_2$ -Lösung absorbierte Energie wurden mit der Thermosäule von RURENS gemessen.

Die Thermosäule wurde nach der Vorschrift von WEIGERT<sup>1)</sup> mit einigen Abänderungen hergestellt. Sie bestand aus 15 Eisen-Kon-

<sup>1)</sup> WEIGERT, Optische Methoden der Chemie, 294, 1927.



stantan-Thermopaaren (H. & B.; Durchmesser 0,1 mm), die in dem Ausschnitt einer dünnen Ebonitplatte angebracht waren. Der Spalt (18·4 mm) hatte eine Fläche von 0,72 cm<sup>2</sup>. Der Widerstand der Säule betrug 55  $\Omega$ . Die Energie des Quecksilberbogens wurde mit Hilfe eines Spiegelgalvanometers (innerer Widerstand 300  $\Omega$ ) gemessen.

Das Galvanometer war so geschaltet, daß es bei der Beleuchtung des Spaltes der Thermosäule mit einer Normal-Hefnerkerze im Abstände von 1 m einen Ausschlag von 120 Skalenteilen gab, was 650 Erg./sec. auf der Gesamtfläche des Spaltes entspricht (1 Skalenteil 7,5 Erg. cm<sup>2</sup> sec<sup>-1</sup>).

Die Messung der von der AgNO<sub>2</sub>-Lösung absorbierten Strahlungsenergie wurde nach beistehender Reihenfolge ausgeführt:

Es wurde gemessen:

a) Die Gesamtenergie  $J_0$  des Quecksilberbogens, die auf eine Fläche auffällt, die gleich ist der Beleuchtungsfläche des Reagenzgefäßes.

b) Die Energie  $J_1$  hinter dem entsprechenden Lichtfilter.

c) Die durch den Quarzboden des Reagenzgefäßes durchgehende Energie  $J_2$ .

d) Die Energie  $J_3$ , die durch das System: Lichtfilter-AgNO<sub>2</sub>-Lösung-Boden des Reagenzgefäßes hindurchgeht.

Die von der AgNO<sub>2</sub>-Lösung absorbierte Energie  $E_x$  wurde aus der Gleichung

$$E_x = J_3 - [(J_0 - J_1) + (J_0 - J_2)]$$

berechnet.

Die Konstante der Hefnerkerze wurde nach Angaben von GERLACH<sup>1)</sup> zu  $2,25 \cdot 10^{-5} \cdot \text{cal} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$  angenommen.

Die von der AgNO<sub>2</sub>-Lösung absorbierte Energie bei Beleuchtung durch verschiedene Lichtfilter wurde nach der folgenden Formel berechnet:

$$E = \frac{s \cdot r_0^2 \cdot O \cdot t}{s_0 \cdot r^2 \cdot O_0} 2,25 \cdot 10^{-5} \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1},$$

wo  $O$  die Größe der beleuchteten Fläche,  $t$  die Dauer der Belichtung in Sekunden,  $s$  der Ausschlag des Galvanometers bei Beleuchtung des Spaltes der Thermosäule mit dem Quecksilberbogen im Abstände  $r$ ,  $s_0$  der Ausschlag des Galvanometers bei Beleuchtung des Spaltes der Thermosäule mit der Hefnerkerze im Abstände  $r_0 = 100$  cm und  $O_0$  die Fläche des Spaltes der Thermosäule bedeutet.

<sup>1)</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-Chem. Tabellen Bd. II, 1925, S. 805.

Die Meßergebnisse der von der  $\text{AgNO}_3$ -Lösung absorbierten Energie bei Belichtung durch verschiedene Lichtfilter sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

In diesem Teil unserer Untersuchungen wählten wir ein verhältnismäßig enges Spektralgebiet mit maximaler photochemischer Wirkung. Wir hatten zu diesem Zwecke drei Arten von Lichtfiltern benutzt, und zwar Quarz ( $d = 2 \text{ mm}$ ), Uvioglas ( $d = 2,15 \text{ mm}$ ) und gewöhnliches Glas ( $N_D = 1,524$ ;  $d = 2,2 \text{ mm}$ ).

Um die Grenzen des Durchlässigkeitsvermögens dieser Lichtfilter festzustellen, wurde ein Spektrogramm hergestellt (Fig. 1). Das

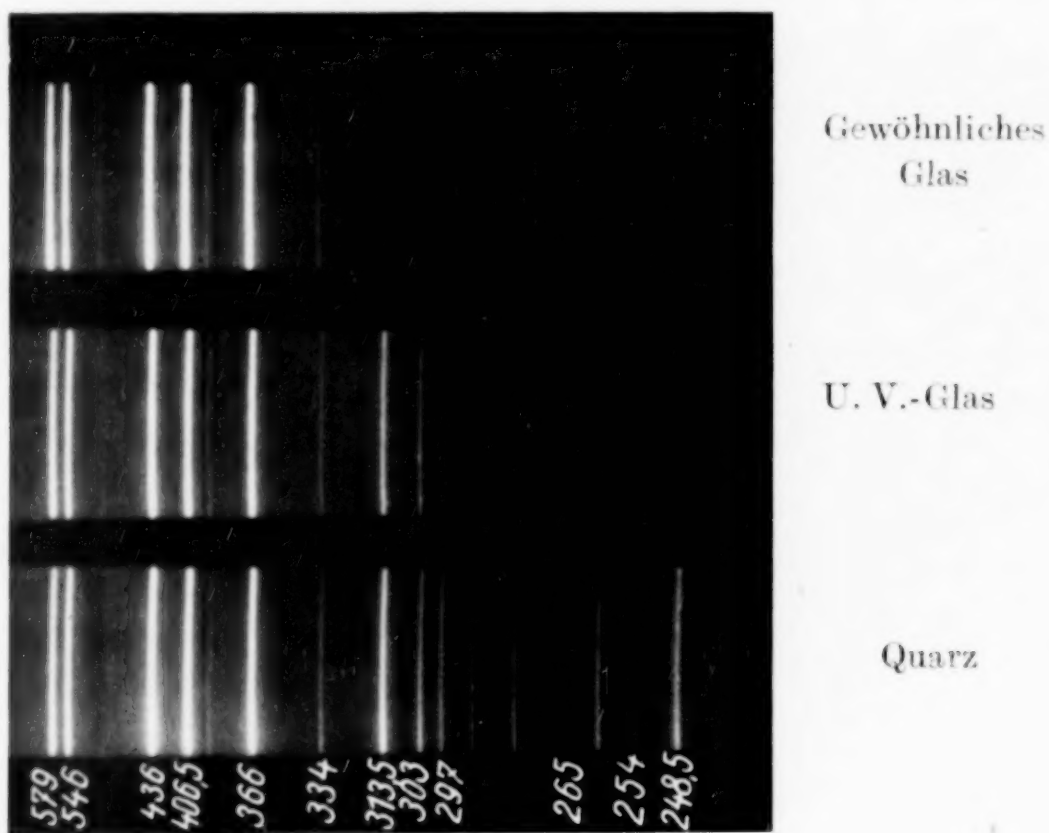


Fig. 1. Durchlässigkeit der verschiedenen Lichtfilter

Spektrogramm ist mit Hilfe des Quarzspektrographen von R. FUESS aufgenommen; Platten: „Panchrom-Agfa“. Die Exposition bei sämtlichen Versuchen betrug 60 Sek. Aus dem Spektrogramm ist ersichtlich, daß Quarz bis zu  $248,5 \text{ m}\mu$ , Uvioglas bis  $290\text{—}280,5 \text{ m}\mu$  und gewöhnliches Glas bis zu  $303 \text{ m}\mu$  durchlässig ist.

Zur Berechnung der prozentualen Energieverteilung nach den Spektrallinien des Quecksilberbogenspektrums für unsere Lichtfilter benutzten wir: für Quarz die Angaben von REEVE<sup>1)</sup> und COBLENTZ-KAHLER<sup>2)</sup> (vgl. Tabelle 1); für Uvioglas die der Phys. Techn. Reichsanstalt (vgl. Tabelle 2).

<sup>1)</sup> REEVE, Journ. of Phys. Chemistry **29** (1925), 39, 713. Die Daten der REEVE'schen Tabelle sind in Prozenten umgerechnet.

<sup>2)</sup> COBLENTZ u. KAHLER, Bur. of Stand. Scient. Papers Nr. 330.



Tabelle 1  
Energieverteilung im Spektrum des Quecksilber-Quarzbogens

$\lambda$ in $\mu\mu$	579	546	436	406,5	366,5	334	313,5	303
% E	14,1	12,9	11,3	7,59	22,2	0,64	14,5	5,62
$\lambda$ in $\mu\mu$	279	290	280,5	275	270	265	254	248,5
% E	2,23	1,22	1,39	0,15	0,45	2,4	2,7	0,48

Tabelle 2  
Durchlässigkeit in Prozenten bezogen auf Quarz

$\lambda$ in $\mu\mu$	579	549	436	406,5	366,5	334	313,5	303	Dicke
	297	290	280,5	275	270	265	254	248,5	
Quarz	100	100	100	100	100	100	100	100	2 mm
	100	100	100	100	100	100	100	100	
Uvioglas	100	100	100	100	99	95	82	70	2,15 mm
	58	52	25	12	6	1	0	0	
Gew. Glas	100	100	100	100	97	94	15	2	2,2 mm
	0	0	0	0	0	0	0	0	

Die Menge des Silbers in den unbelichteten wie in den belichteten Lösungen wurde nach der Methode von VOLHARD mit 0,01/n-NH<sub>4</sub>CNS und Eisenammoniumalaun als Indikator bestimmt.

Bekanntlich ist die VOLHARD'sche Methode in Gegenwart von salpetriger Säure nicht anwendbar. Wir müßten daher AgNO<sub>2</sub> in AgNO<sub>3</sub> überführen. Zu diesem Zwecke wurde eine genau abgemessene Menge (etwa 3 cm<sup>3</sup>) der Lösung im elektrischen Ofen bis zum Zerfall des AgNO<sub>2</sub> erhitzt; der Rückstand in konzentrierter HNO<sub>3</sub> (KAHLBAUM) gelöst und dann nach der üblichen Methode aus einer Mikrobürette titriert; Genauigkeit bis zu 0,005 cm<sup>3</sup>.

Die dem Lichte ausgesetzten Lösungen ließen wir so lange im Dunkeln, bis sich die durch Reduktion gebildeten Silberpartikelchen abgesetzt hatten, sodann wurde die Lösung abgegossen und wie oben behandelt.

Von allen Methoden zur Bestimmung von Silber ist die obige die bequemste und wohl auch die genaueste.

Die Lösungen wurden verschieden lange, höchstens aber bis 8 Stunden belichtet. Die Resultate für die drei Lichtfilter sind in den Tabellen 3, 4, 5, 6 wiedergegeben und in Fig. 2 graphisch dargestellt.

Auf der Abscissenachse ist die Dauer der Belichtung in Stunden, auf der Ordinatenachse die Anzahl Kubikzentimeter der  $\text{NH}_4\text{CNS}$ -Lösung aufgetragen, die zur Titration von  $3\text{ cm}^3$  der  $\text{AgNO}_2$ -Lösung verbraucht wurden.

Tabelle 3

Quarz

Zeit in Minuten	g $\text{AgNO}_2$ in $3\text{ cm}^3$ der Lösung	$K = \frac{1}{T} \ln \frac{C_0}{C_T}$	$K$ Mittelwert
0	0,00524		
120	0,00516	$K_1 = 0,0001239$	$K_M = 1245 \cdot 10^{-7}$
280	0,00506	$K_2 = 0,0001230$	
360	0,00501	$K_3 = 0,0001250$	
420	0,00497	$K_4 = 0,0001260$	

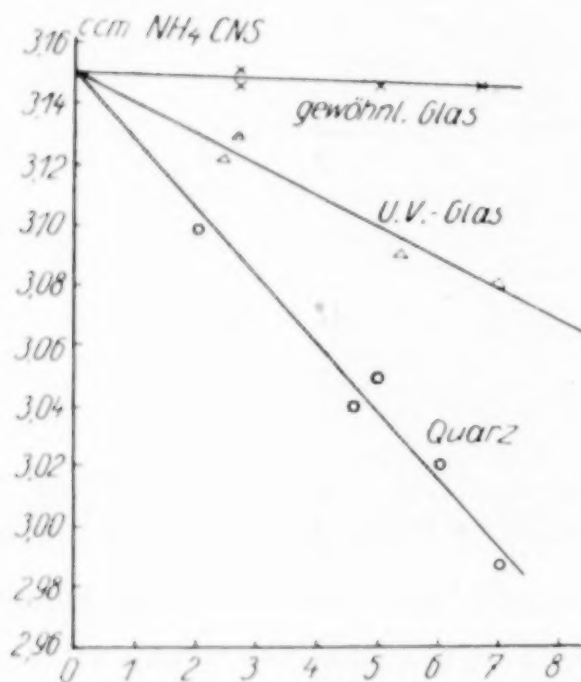


Fig. 2. Belichtungsdauer in Stunden

Tabelle 4

Uviolglas

Zeit in Minuten	g $\text{AgNO}_2$ in $3\text{ cm}^3$ der Lösung	$K = \frac{1}{T} \ln \frac{C_0}{C_T}$	$K$ Mittelwert
0	0,00524		
160	0,005214	$K_1 = 0,000053$	$K_M = 520 \cdot 10^{-7}$
320	0,005146	$K_2 = 0,000053$	
420	0,005129	$K_3 = 0,000049$	



Tabelle 5  
Gewöhnliches Glas ( $n_{D1} = 1,524$ )

Zeit in Minuten	g AgNO <sub>2</sub> in 3 cm <sup>3</sup> der Lösung	$K = \frac{1}{T} \ln \frac{C_0}{C_T}$	K Mittelwert
0	0,005240		
120	0,005239	$K_1 = 0,0000078$	
300	0,005237	$K_2 = 0,0000079$	
400	0,005236	$K_3 = 0,0000065$	$K_M = 74 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 6

	Quarz	Uvioglas	Gewöhnliches Glas
Dauer der Belichtung (Min.) . . .	420	420	400
Absorbierte Energie in Erg. im Gebiete 313,5—248,5 $\mu\mu$ . . . . .	$2,8 \cdot 10^{11}$	$0,5 \cdot 10^{10}$	$0,63 \cdot 10^9$
Anzahl d. zerfallenen Molekeln AgNO <sub>2</sub> . . . . .	$1,6 \cdot 10^{18}$	$0,43 \cdot 10^{18}$	$1,6 \cdot 10^{16}$
Anzahl der zerfallenen Molekeln pro 1 Erg. absorbierter Energie . . .	$20 \cdot 10^7$	$8,6 \cdot 10^7$	$2,5 \cdot 10^7$

Die erhaltenen Resultate gestatteten, die Konstante der photochemischen Zerfallsgeschwindigkeit von AgNO<sub>2</sub> zu berechnen; es ergab sich, daß diese Reaktion eine monomolekulare ist. Die Berechnung erfolgt nach der Gleichung  $K = \frac{1}{T} \ln \frac{C_0}{C_T}$ , wo  $C_0$  die Anfangskonzentration der Lösung und  $C_T$  die Konzentration zur Zeit  $T$  bedeutet.

Wie aus der Fig. 2 und aus den Tabellen ersichtlich, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit von Quarz zum Glas ab und zwar annähernd in demselben Verhältnis wie die Menge der adsorbierten Energie im Intervalle von 313,5 bis zu 248,5  $\mu\mu$ , was auch aus der Tabelle 6 zu ersehen ist.

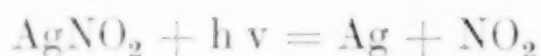
Der Teil des Spektrums, der die intensivste photochemische Wirkung aufweist, liegt offenbar zwischen 313,5 und 280  $\mu\mu$ , was auch durch eine Beobachtung bestätigt wird, die wir bei der Belichtung einer AgNO<sub>2</sub>-Lösung mit einer gewöhnlichen Gaslampe gemacht haben. Die hierbei nach 10 bis 12 Stunden reduzierte Silbermenge war analytisch nicht nachweisbar.

Das bei Belichtung einer AgNO<sub>2</sub>-Lösung mit einer intensiven Quelle ultravioletter Strahlen ausgeschiedene Silber hat ein ganz anderes Aussehen als das während des Sommers im Sonnenlichte

langsam reduzierte. Im ersten Falle scheidet sich das Silber als graue Wolke ab, die in der ganzen Lösung schwebt; im zweiten Fall ist es, wie erwähnt, metallisch-kristallinisch und glänzend.

Der Unterschied in dem Aussehen des Silberniederschlags läßt sich wohl auf die Verschiedenheit der Intensität der Belichtungsquellen zurückführen, ferner darauf, daß der Kristallisationsprozeß des reduzierten, metallischen Silbers im zweiten Falle sehr viel langsamer als im ersten Falle vor sich geht.

Was den Mechanismus der Reaktion betrifft, so muß man in Anbetracht des anormal geringen Dissoziationsgrades der gesättigten wäßrigen  $\text{AgNO}_2$ -Lösung<sup>1)</sup>, ferner wegen der Entwicklung von Stickoxyden bei Belichtung der Lösung und wegen des monomolekularen Charakters der Reaktion die Annahme machen, die diese Reaktion im Sinne der Gleichung

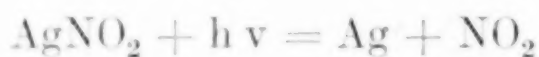


verläuft.

Gegenwärtig beschäftigen wir uns mit der Feststellung des noch engeren Spektralgebietes der photochemischen Wirkung auf  $\text{AgNO}_2$  sowohl in gelöstem wie in trockenem Zustande, ferner mit der Möglichkeit der Verwendung dieses Salzes für photographische Zwecke.

#### Zusammenfassung

1. Es wurde festgestellt, daß die photochemische Zerfallreaktion von  $\text{AgNO}_2$  nach der Gleichung



verläuft.

2. Die Reaktion ist monomolekular.

3. Die am intensivsten photochemisch wirkenden Strahlen haben die Wellenlänge 313,5 bis 280  $\mu\mu$ .

<sup>1)</sup> GMELIN-KRAUT's Handbuch (7. Aufl.) V, 2, S. 55 (LEY, SCHÄFER).  
Tabelle I.

**Baku**, Physikalisch und physikalisch-chemisches Laboratorium  
des Aserbaidzansky Polytechnischen Instituts.

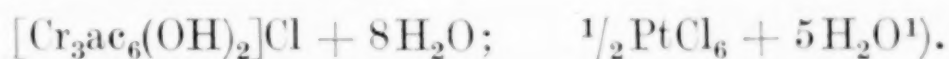
Bei der Redaktion eingegangen am 19. Oktober 1929.



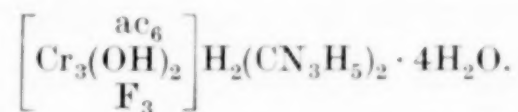
## Über Verbindungen mit Trichromi-hexapropionato-(formiato)-fluoro-Komplexen

Von R. WEINLAND und J. LINDNER

Der etwa vor 20 Jahren entdeckte mehrkernige Komplex, der aus drei Chromatomen, sechs Fettsäureresten und Hydroxogruppen besteht, erwies sich fast durchweg als Kation. Als Beispiele von Salzen dieses grünen Kations seien das leicht zugängliche Chlorid und das Chloroplatinat angeführt:



Erst vor wenigen Jahren fanden WEINLAND und E. STRÖSSENREUTHER<sup>2)</sup>, daß durch Eintritt von Fluor in den genannten Komplex Anionen entstehen, wie etwa das Guanidinsalz:



An dem Komplex ändert sich hierbei nichts, nur die Fluoratome kommen hinzu.

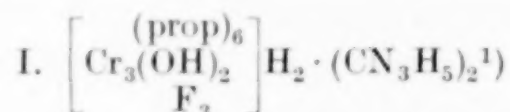
Wir (W. und J. LINDNER) haben die Untersuchung dieser fluorhaltigen Komplexe fortgesetzt und zwar, da bei der Darstellung der fluorhaltigen Acetatokomplexe Schwierigkeiten bestehen, insofern man bei wiederholter Darstellung häufig pulverförmige und hautartige Abscheidungen bekommt und nicht die gewünschten kristallisierten, wandten wir uns dem analogen Hexa-propionato-dihydroxotrichromi-Komplex zu. Dieser ist zur Bildung fluorhaltiger Anionen geeigneter.

Bei der Darstellung der Fluoro-acetato-Salze wurde vom Chlorid bzw. Biacetat des Trichromi-hexacetato-dihydroxo-Kations ausgegangen. Wir konstatieren, daß sich in manchen Fällen das Nitrat als brauchbareres Ausgangsmaterial erwies als das Chlorid und daß in einigen Fällen nur das Nitrat, in anderen wieder lediglich das

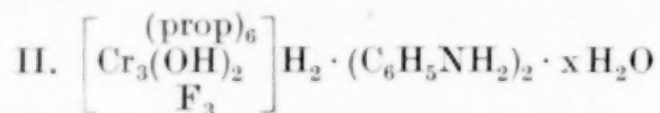
<sup>1)</sup> ac = CH<sub>3</sub>COO.

<sup>2)</sup> E. STRÖSSENREUTHER, „Über Verbindungen, denen mehrkernige Fluoro-aceto-chromi-anionen zugrunde liegen“. Inaug.-Dissert. Würzburg 1927.

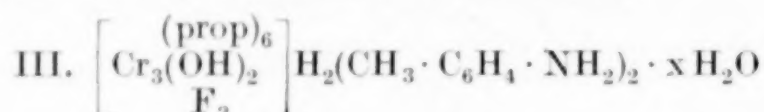
Chlorid benutzt werden konnte. Sämtliche von uns aufgefundenen derartigen Anionen enthalten auf drei Chromatome nie mehr als drei Fluoratome. Wir erhielten die folgenden Verbindungen:



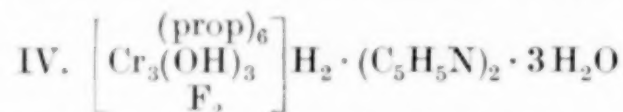
Diguanidin-hexapropionato-dihydroxo-trifluoro-trichromiat.



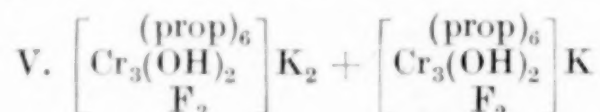
Anilin-hexapropionato-dihydroxo-trifluoro-trichromiat,



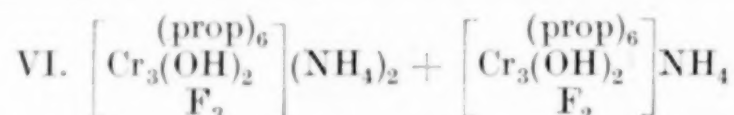
o-Toluidin-hexapropionato-dihydroxo-trifluoro-trichromiat,



Pyridin-hexapropionato-trihydroxo-difluoro-trichromiat,



Doppelverbindung von Dikalium-hexapropionato-dihydroxo-trifluoro-trichromiat + Monokalium-hexapropionato-dihydroxo-difluoro-trichromiat,



Doppelverbindung von Diammonium-hexapropionato-dihydroxo-trifluoro-trichromiat + Mono-ammonium-hexapropionato-dihydroxo-difluoro-trichromiat.

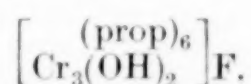
Zur Darstellung dieser Verbindungen löst man das Chlorid bzw. Nitrat des Hexa-propionato-dihydroxo-Kations in Wasser, fügt zu dieser Lösung eine solche des Fluorids der betreffenden Base hinzu und läßt in einer Platinschale auskristallisieren. Einzelheiten vgl. im Versuchsteil.

Alle diese Verbindungen sind gut kristallisiert und zeigen die grüne Farbe des Hexa-propionato-dihydroxo-trichromi-Komplexes. Ein Teil der Salze ist wasserhaltig. Diese verwittern leicht, schon an der Luft. In trockenem Zustande greifen sie Glas nicht an. Beim Erhitzen der Salze mit verdünnter Schwefelsäure bemerkt man den Geruch der Propionsäure. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure verflüchtigt sich außerdem Fluorwasserstoff, dessen Geruch vorwiegt. In Wasser sind sie alle löslich und zwar verhältnismäßig leicht. Am wenigsten löslich unter ihnen sind das Kalium-,

<sup>1)</sup> prop = CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COO-.

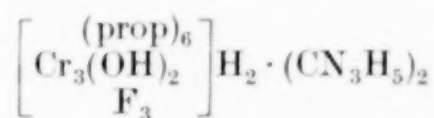


Ammonium- und das Guanidinsalz. Nur letzteres läßt sich aus Wasser unzersetzt umkristallisieren. In Alkohol sind sie löslich, mit Ausnahme des Kalium-, Ammonium- und Guanidinsalzes. Die frisch bereitete wäßrige Lösung des Kalium- und Ammoniums Salzes reagiert neutral, die der übrigen Verbindungen sauer. Aber auch die Lösungen derjenigen Salze, die zunächst neutral reagieren, zeigen nach einiger Zeit saure Reaktion. Die wäßrige Lösung aller Verbindungen wird durch Ammoniak in der Kälte nicht verändert, so wenig wie die Salze des Hexa-propionato-dihydroxo-trichromi-Kations. Erhitzt man zum Sieden, so tritt allmählich Fällung von Chromihydroxyd ein. Calciumchlorid bewirkt in der wäßrigen Lösung keine Abscheidung von Calciumfluorid; eine solche entsteht auch bei Zusatz von Natriumacetat erst beim Erhitzen. Hieraus geht hervor, daß sämtliche Fluoratome direkt mit den drei Chromatomen vereinigt sind und daß kein Fluoratom indirekt gebunden ist, etwa als Fluorid des Hexa-propionato-dihydroxo-trichromi-Kations:

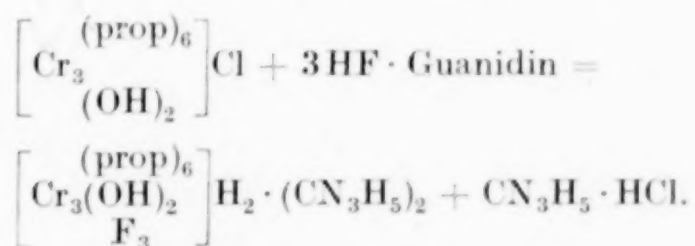


Weder diese Verbindung noch die analoge von der Hexacetatobase haben wir erhalten können.

Über die Konstitution dieser Salze läßt sich folgendes aussagen: Man wird fürs erste annehmen dürfen, daß am Bau des Hexa-propionato-dihydroxo-trichromi-Komplexes sich nichts geändert hat, weil die Farbe des Salzes die gleiche ist wie die der Ausgangsverbindung, und da ferner die sechs Propionsäurereste nach wie vor vorhanden sind. Durch den Eintritt der Fluoratome ist aus dem Komplex ein Anion geworden, dessen Kation vom Kalium bzw. Ammonium oder von organischen Basen gebildet wird. Hiernach ist eines der Salze mit drei Fluoratomen, wie z. B. Nr. I:

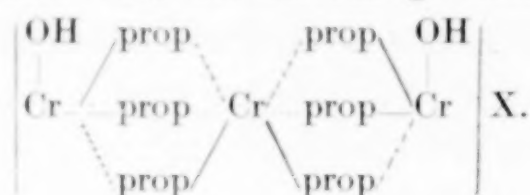


und zwar ist es aus dem Chlorid nach folgender Gleichung entstanden:

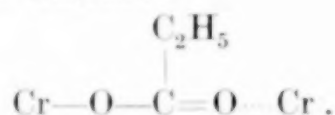


Zur Erörterung der Bindung der drei Fluoratome in dem Komplex muß man für die Konstitution des Hexa-propionato-dihydroxo-

trichromi-Komplexes eine Annahme machen. WERNER schlägt für ihn die folgende Formel vor, die allerdings nicht bewiesen ist:<sup>1)</sup>

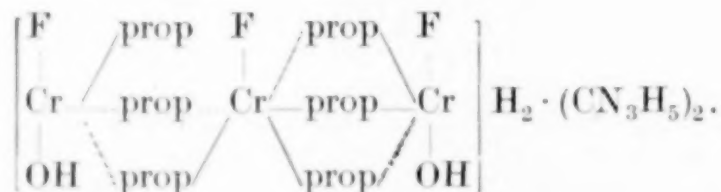


In dieser Formel sättigt das mittlere Chromatom mit der KZ.<sup>2)</sup> sechs seine dritte Hauptvalenz durch das Anion X ab. Die Bindung der drei Chromatome durch die Propionsäurereste kommt so zustande, daß das Hydroxylsauerstoffatom der Carboxylgruppe sich durch eine Hauptvalenz mit dem einen Chromatom vereinigt, während das andere Chromatom eine Nebenvaleanz gegen das Carbonylsauerstoffatom der Carboxylgruppe äußert:



Man kann die drei Chromatome mit den sechs Propionsäureresten und den zwei Hydroxylgruppen auch in anderer Weise angeordnet annehmen. Der folgenden Besprechung möchten wir die WERNER'sche Formel zugrunde legen.

Dasjenige Fluoratom, das das Chloratom des ursprünglichen Chlorids substituiert hat, muß mit einer Hauptvalenz an eines der drei Chromatome gebunden sein, während die beiden anderen Fluoratome, deren Hauptvalenzen durch die beiden Kationen (Guanidinium) abgesättigt sind, durch Nebenvaleenzen mit den zwei übrigen Chromatomen vereinigt sind. Da durch die Bindung des einen Fluoratoms an das mittlere Chromatom die Koordinationszahl des letzteren auf sieben erhöht würde, was durchaus unwahrscheinlich ist, muß eine Nebenvaleenzbindung eines Propionsäurerestes an dieses Chromatom aufgehoben werden. Hiernach ergibt sich für das Guanidinsalz (Nr. I) folgende Formel:



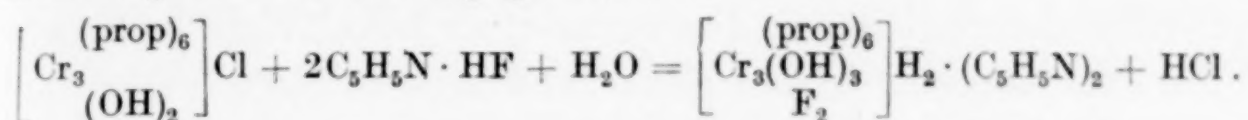
Dieses komplexe Anion würde demgemäß allen Verbindungen mit drei Fluoratomen zukommen, also auch dem Anilinsalz Nr. II und dem o-Toluidinsalz Nr. III.

<sup>1)</sup> Vgl. hierüber WEINLAND, „Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen“. II. Auflage 1924.

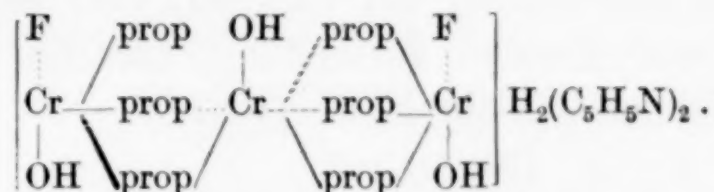
<sup>2)</sup> K.Z. = Koordinationszahl.



Das Pyridinsalz (Nr. IV) mit zwei Fluoratomen enthält eine Hydroxylgruppe mehr als das Ausgangschlorid und hat sich aus diesem nach folgender Gleichung gebildet:

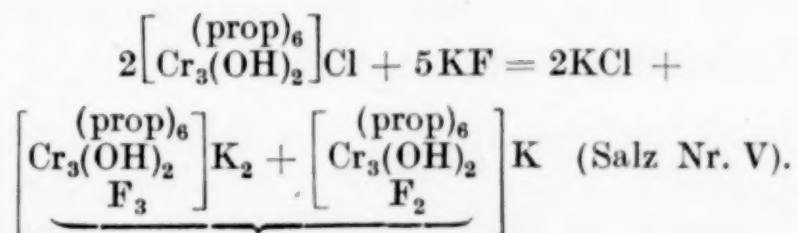


Entsprechend den obigen Auseinandersetzungen über das Guanidinsalz (Nr. I) mit drei Fluoratomen muß ihm die folgende Konstitutionsformel zugeschrieben werden:

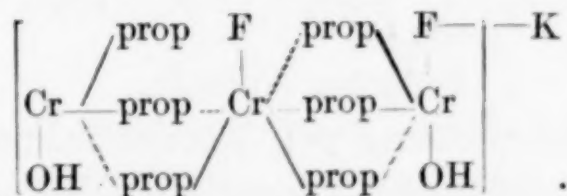


Bei den beiden Formeln (Salz I und IV) ist die Koordinationszahl der drei Chromatome nicht gleich sechs, wie man erwarten könnte, da die KZ. des dreiwertigen Chroms in seinen Komplexen sonst durchwegs sechs ist, sondern zwei Chromatome von den dreien zeigen die KZ. fünf. Aber auch bei der WERNER'schen Formulierung (S. 288) haben zwei von den drei Chromatomen nicht die KZ. sechs, sondern vier. Die Koordinationszahlen der Chromatome in diesem Komplex zeigen offenbar Besonderheiten.

Das Kaliumsalz Nr. V besteht aus zwei Molekülen; der Komplex des einen enthält drei, der des anderen Moleküls nur zwei Fluoratome. Diese Doppelverbindung bildet sich aus dem Chlorid nach folgender Gleichung:



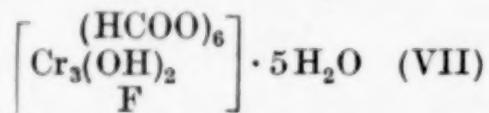
Das erste Molekül enthält demnach drei Fluoratome und zeigt genau dieselbe Zusammensetzung wie das oben besprochene Guanidinsalz (I). Das zweite Molekül weist in seinem Anion zwei Fluoratome und in seinem Kation ein Kaliumatom auf. Wir schreiben ihm daher entsprechend den oben entwickelten Anschauungen folgende Formel zu:



Das Ammoniumsalz (VI) ist wie das eben beschriebene Kaliumsalz (V) konstituiert.

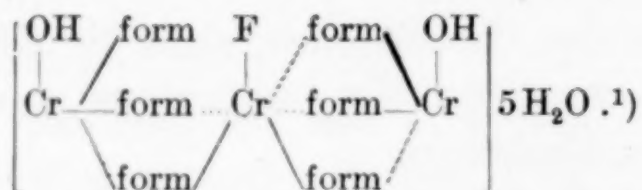
Salze mit fluorreicheren Anionen (also mit vier und fünf Fluor-  
atomen) konnten wir nicht darstellen. Zwar beschreibt E. STRÖSSEN-  
REUTHER in der eingangs genannten Dissertation solche bei dem  
Acetato-komplex; diese Angaben konnten wir jedoch nicht bestätigen.

Bei dem Versuche in den Hexa-formiato-dihydroxo-trichromi-  
Komplex in analoger Weise wie beim entsprechenden Propionato-  
komplex Fluor einzuführen, erhielten wir bei allen Versuchen mit  
verschiedenen Fluoriden sowohl anorganischer wie organischer Basen  
(vgl. Näheres im Versuchsteil bei Salz Nr. VII) bemerkenswerter-  
weise stets ein- und dieselbe Verbindung, nämlich den in grünen  
Nadeln kristallisierenden Nichtelektrolyten:



Hexa-formiato-dihydroxo-monofluoro-trichrom.

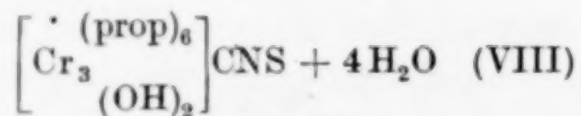
Entsprechend den oben für das Guanidinsalz (I) entwickelten  
Anschauungen schreiben wir diesem Nichtelektrolyten folgende Kon-  
stitution zu:



Eine Verbindung mit komplexem, fluorhaltigem Anion konnten wir  
bei diesem Formiatokomplex nicht erhalten. Daß das Fluoratom in  
der in Rede stehenden Verbindung (VII) nicht ionogen gebunden ist,  
geht daraus hervor, daß in der wäßrigen Lösung Calciumchlorid keine  
Fällung von Calciumfluorid gibt.

### Anhang

Bei dem Versuche an Stelle von Fluor den Rhodanrest in den  
Hexa-propionato-trichromi-Komplex durch Einwirkung eines Alkali-  
oder Ammoniumrhodanids auf das Chlorid des Hexa-propionato-  
trichromi-Kations einzuführen, erhielten wir in allen Fällen lediglich  
das Rhodanid des genannten Kations:

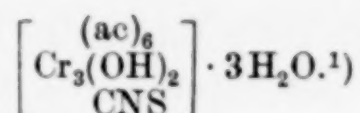


Tiefgrüne Kristalle.

Früher war bei der Einwirkung von Rhodankalium auf das Biacetat  
des Hexa-acetato-trichromi-Kations ein Nichtelektrolyt erhalten  
worden, indem der Rhodanrest in den Komplex einwanderte:

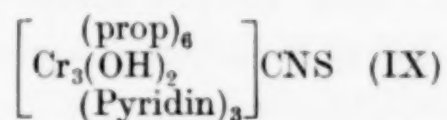
<sup>1)</sup> form = HCOO—.





Daß die von uns dargestellte Verbindung (VIII) den Rhodanrest als Anion enthält, geht einmal aus der Reaktion mit Eisenchlorid bzw. Silbernitrat hervor, sodann aus den Werten der elektrolytischen Leitfähigkeit (vgl. Versuchsteil).

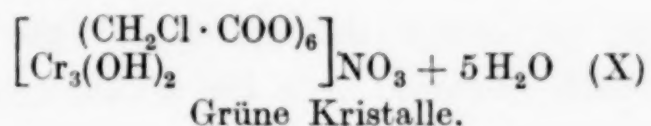
Löst man die Verbindung Nr. VIII in Pyridin, so kristallisiert aus der Lösung das Rhodanid eines Tripyridin-hexapropionato-dihydroxo-trichromi-Kations aus.



Graugrüne Kristalle.

Das analoge Rhodansalz zwar früher bei der Tripyridin-hexa-acetato-dihydroxo-trichromi-Base von WEINLAND und E. BÜTTNER<sup>1)</sup> erhalten worden.

Wir erwähnen endlich noch, daß wir das Nitrat des Trichromi-hexa-monochloracetato-Kations

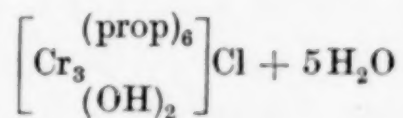


Grüne Kristalle.

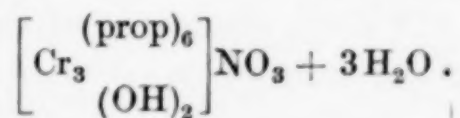
dargestellt haben behufs Versuchen der Einführung von Fluor in diesen Komplex. Dies ist aber nicht möglich, da das genannte Nitrat zu schwer löslich ist.

### Versuchsteil

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Verbindungen Nr. I mit VI, sowie des Salzes Nr. VIII diene entweder das von WERNER<sup>2)</sup> erstmals dargestellte Chlorid der Hexa-propionato-dihydroxo-trichromi-Base



oder das von uns neu erhaltene analoge Nitrat:



Zur Darstellung dieses Nitrates wurde folgendermaßen verfahren: Man löst 133 g ( $\frac{1}{2}$  Mol) grünes Chromichlorid ( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )

<sup>1)</sup> W. u. E. BÜTTNER, Z. anorg. Chem. 75 (1912), 301.

<sup>2)</sup> WERNER, Ber. 41 (1908), 3447.

von E. MERCK, eisenfrei) in etwa fünf Liter Wasser auf, fällt in der Kälte mit etwas mehr als der berechneten Menge Ammoniak (etwa  $270 \text{ cm}^3$  10%ige Ammoniaklösung), wäscht alsdann so lange, zunächst dekantierend, mit destilliertem Wasser aus, bis eine Probe sowohl des Filtrates als auch des in verdünnter Salpetersäure gelösten Chromihydroxydniederschlags keine Chlorionreaktion mehr geben. Wenn dies der Fall ist, saugt man mittels einer geeigneten Membranfiltervorrichtung vom Chromihydroxydniederschlag ab. Die noch feuchte Paste suspendiert man in etwa  $150\text{--}200 \text{ cm}^3$  Wasser, gibt eine Mischung von 75 g (etwa 1 Mol) Propionsäure (E. MERCK für wissenschaftliche Zwecke) mit 105 g 10%iger Salpetersäure ( $\frac{1}{6}$  Mol) hinzu und erhitzt auf dem Wasserbade so lange, bis sich das gesamte Chromihydroxyd gelöst hat, wobei man dem Gefäß einen Trichter aufsetzt. Die dunkelgrüne filtrierte Lösung läßt man schließlich unter der Wirkung eines Heißluftventilators verdunsten. Im Laufe von mehreren Tagen scheidet sich das Nitrat in gut ausgebildeten, dunkelgrünen Kristallen aus, die man von der Mutterlauge trennt, in raschem Zuge wiederholt mit Wasser auswäscht und an der Luft trocknet.

Die Verbindung ist leicht wasserlöslich, ihre wäßrige Lösung reagiert, frisch bereitet, neutral. Aus ihr erhält man das Salz beim Verdampfen unzersetzt zurück.

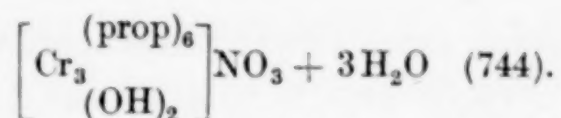
#### Analyse

Das Chrom bestimmt man am besten durch Veraschen der Substanz oder auch jodometrisch (vgl. WEINLAND, „Anleitung für das Praktikum in der Maßanalyse“, IV. Aufl. 1923, S. 124).

Zur Bestimmung der Salpetersäure reduziert man mit DEVARDA'scher Legierung in alkoholischer Lösung zu Ammoniak, destilliert letzteres ab und titriert schließlich. — Die Propionsäure kann man durch Titration mit  $\frac{1}{10}$  n-KOH (Phenolphthalein als Indikator) bestimmen: In einem Jenaer-Hartglas-Erlenmeyerkolben löst man etwa 0,2 g Substanz in etwa  $150 \text{ cm}^3$  Wasser, titriert zunächst in der Kälte auf Rot, erwärmt alsdann auf dem Wasserbade, wobei unter Abscheidung von Chromihydroxyd wieder Entfärbung eintritt. Man läßt erneut bis zur Rotfärbung  $\frac{1}{10}$  n-KOH zutropfen, erwärmt abermals und setzt die Titration in dieser Weise so lange fort, bis die Rotfärbung der über dem zusammengeballten Chromihydroxyd stehenden Flüssigkeit bei weiterem Erhitzen nicht mehr verschwindet. Da hierbei die Salpetersäure mittitriert wird, müssen bei der Berech-



nung die ihr entsprechenden Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$  n-KOH abgezogen werden.



Ber.: Cr 20,96      NO<sub>3</sub> 8,33      C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO' 58,9%.

I. Salz lufttrocken:

Gef.: Cr 20,85 ± 0,0      NO<sub>3</sub> 8,54      C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO' 59,7 ± 0,1  
(M. a. 2 Best.)      (M. a. 2 Best.)

II. Salz lufttrocken und umkristallisiert:

Gef.: Cr 20,8 ± 0,12      NO<sub>3</sub> 8,3 ± 0,21  
(M. a. 2 Best.)      (M. a. 2 Best.)

#### 1.<sup>1)</sup> Guanidin-hexapropionato-dihydroxo-trifluoro-chromiat

(Vgl. oben S. 286 u. 288)

Man löst 7,4 g ( $\frac{1}{100}$  Mol) Ausgangschlorid in 30 cm<sup>3</sup> Wasser; ferner trägt man 3,6 g ( $\frac{1}{50}$  Mol) Guanidincarbonat in eine Mischung von 2 g 40%iger Flußsäure mit 10 cm<sup>3</sup> Wasser in kleinen Portionen ein, gibt diese Lösung unter Umrühren mit einem Platinspatel zu der des Ausgangschlorids und filtriert. Man muß bei der Darstellung aller dieser Verbindungen in Plattingefäßen arbeiten, da die Lösungen meistens sauer reagieren und Glas angreifen.

Nach eintägigem Stehen der Lösung über Schwefelsäure im Vakuum kristallisiert die Verbindung in guter Ausbeute aus. Man saugt ab, wäscht mit kaltem Wasser in raschem Zuge des öfteren aus, preßt zwischen Filtrierpapier fest ab, trocknet etwa 1—2 Tage an der Luft und stellt schließlich noch einige Stunden über Calciumchlorid.

Grüne, lanzettliche Kristalle, oft zu Büscheln vereinigt. Die Verbindung löst sich in Wasser mit grüner Farbe und kann daraus umkristallisiert werden. Ihre wäßrige Lösung reagiert schwach sauer.

#### Analyse

Das Chrom läßt sich nicht in der üblichen Weise direkt als Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (durch Fällung der wäßrigen Lösung mit Ammoniak) bestimmen, da hierbei die Chromwerte infolge eines Fluorgehaltes des gewogenen Chromoxydes zu hoch ausfallen.

Will man das Chrom als Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bestimmen, so oxydiert man in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd, fällt aus der Chromatlösung mit Calciumchlorid das Fluor als Calciumfluorid aus und filtriert von diesem ab. Das Filtrat befreit man durch Fällern mit Ammoniumcarbonat von den Calciumsalzen, filtriert von diesen ab und reduziert schließlich die Chromatlösung mit Alkohol in saurer Lösung.

<sup>1)</sup> Die Nummern im Versuchsteil sind dieselben wie im Allgemeinen Teil.

Aus der so erhaltenen ChromisalzLösung scheidet man endlich das Chrom mit Ammoniak ab und wägt als  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Am besten vereinigt man, soweit angängig, die Bestimmung des Chrom mit der des Fluors und bestimmt das Chrom jodometrisch. Man löst, gegebenenfalls unter Erwärmen, in einer Platinschale 0,5—1,5 g (je nach Fluorgehalt) in Wasser. Die Lösung spült man in ein Becherglas, in dem man vorher je nach der Menge der angewandten Substanz 25—50 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{1}$  n-Kalilauge mit ebensoviel Wasser verdünnt hat, gibt 1—2 cm<sup>3</sup> Perhydrol (MERCK) hinzu und erhitzt etwa 4—5 Stunden lang auf dem siedenden Wasserbade, wobei das gesamte Chrom oxydiert und das überschüssige Perhydrol zersetzt wird. Während des Erhitzens bedeckt man das Becherglas mit einem durchlöcherten Uhrglas. Die gelbe Lösung versetzt man endlich mit 15%iger Essigsäure bis zum Farbumschlag von gelb nach orange und führt sodann die H. ROSE'sche Fluorbestimmung nach TREADWELL mit einigen Modifikationen durch. Das lästige Herauskriechen der Calciumfluorid-Calciumacetatmischung läßt sich vermeiden, wenn man eine hohe Platinschale benutzt und diese möglichst flach auf das heiße Wasserbad (nicht in dasselbe) setzt. Ferner dampft man 3 bis 4mal mit wenig 15%iger Essigsäure ein, wobei man nur so viel Essigsäure zu der Calciumfluorid-Carbonatmischung zusetzt, daß letztere mäßig damit bedeckt ist. Während des Eindampfens vermeidet man jegliches Umschwenken der Schale.

In der vom Calciumfluoridniederschlag abfiltrierten gelben Chromatlösung bestimmt man das Chrom jodometrisch, wie oben S. 292 angegeben ist.

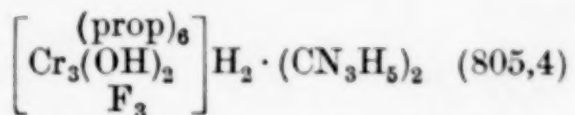
Diese Bestimmungsmethode des Chroms auf jodometrischem Wege liefert mitunter bei der Analyse des Guanidin-, Anilin- und Toluidinsalzes wechselnde Werte.<sup>1)</sup> Deshalb bestimmt man am besten beim Anilin- und Toluidinsalz das Chrom als  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , wie oben ausgeführt. Beim Guanidinsalz kann man auch in der Weise verfahren, daß man aus der Lösung des Salzes durch Natronlauge das Chrom in der Hitze als Chromhydroxyd abscheidet, dieses mit 2%iger heißer Ammoniumchloridlösung gut auswäscht, alsdann in verdünnter heißer Salzsäure löst, alkalisch mit Perhydrol oxydiert und schließlich das Chrom jodometrisch bestimmt. Das Fluor muß dann in einer neuen Portion bestimmt werden.

<sup>1)</sup> Vermutlich entstehen durch das Perhydrol aus dem Anilin usw. Stoffe, die wie die Chromate aus Kaliumjodid in saurerer Lösung Jod freimachen.



Die Bestimmung der organischen Base wurde, soweit dies möglich war, nach KJELDAHL vorgenommen (vgl. jeweils bei den einzelnen Verbindungen im Versuchsteil).

Die organische Säure wurde, wenn nicht anders angegeben, durch Verbrennung bestimmt.



Ber.: Cr 19,37	F 7,08	N 10,44	C 29,8	H 5,5%
Gef.: „ 19,33 ± 0,1	„ 7,07 ± 0,13	„ 10,67 ± 0,18	„ 29,5	„ 5,7%
(M. a. 5 Best.)	(M. a. 5 Best.)	(M. a. 4 Best.)		

## II. Anilin-hexapropionato-dihydroxo-trifluoro-chromiat

(Vgl. oben S. 286 u. 288)

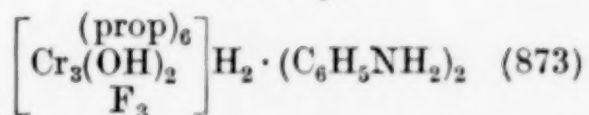
Zu einer Lösung von 7,4 g ( $\frac{1}{100}$  Mol) Ausgangschlorid in 15 cm<sup>3</sup> Wasser wird eine solche von  $\frac{1}{20}$  Mol Anilinhydrofluorid in 10 cm<sup>3</sup> Wasser gegeben. (Letztere bereitet man durch Eintragen von 4,6 g Anilin in eine Mischung von 2,5 g 40%iger Flußsäure mit 10 cm<sup>3</sup> Wasser.) Nach halb- bis eintägigem Stehen der Lösung im Vakuum über Schwefelsäure scheidet sich das Salz in guter Ausbeute aus. Man wartet mit der Trennung von der Mutterlauge nicht allzu lange, da sich sonst leicht das schwerlösliche Anilinhydrofluorid mit ausscheidet, das man nicht mehr durch Auswaschen von der Verbindung trennen kann.

Einmal wurde das gleiche Salz auch erhalten, als statt  $\frac{1}{20}$  Mol nur  $\frac{1}{50}$  Mol Anilinhydrofluorid zur Darstellung benutzt wurde (vgl. Versuch IV).

Grüne Kristalle von wechselnder Form, meist Verwachsungen. Oft vier- und sechsseitige Blättchen. In Wasser leicht löslich, daraus nicht umkristallisierbar. Verwittert sehr rasch an der Luft und verliert sein Wasser über Schwefelsäure vollständig.

Beim Erhitzen des Salzes mit wäßriger Kalilauge und etwas Perhydrol entwickelt sich unter lebhafter Reaktion deutlich der Geruch nach Phenylisonitril.

### Analyse



I. Wasserfreies, bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes Salz:

Ber.: Cr 17,84	F 6,72	N 3,2 <sup>1)</sup>	C 41,2	H 5,54%
Gef.: „ 18,03 ± 0,14	„ 6,75 ± 0,02	„ 3,23 ± 0,03	„ 40,96	„ 5,65%
(M. a. 5 Best.)	(M. a. 2 Best.)	(M. a. 2 Best.)		

<sup>1)</sup> Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL.

II. Die wasserhaltigen Salze zeigen einen verschiedenen Wassergehalt.<sup>1)</sup>

a) Salz mit 10 H <sub>2</sub> O:			
Ber.: Cr 14,81	F 5,41%		
Gef.: „ 14,76	„ 5,97%		
b) Salz mit 9 H <sub>2</sub> O:			
Ber.: Cr 15,0	F 5,47	N 2,69%	
Gef.: „ 15,0	„ 5,81	„ 2,65%	
c) Salz mit 8 H <sub>2</sub> O:			
Ber.: Cr 15,34	F 5,64	N 2,75%	
Gef.: „ 15,41	„ 6,11	„ 2,76%	

## III. o-Toluidin-hexapropionato-dihydroxo-trifluoro-chromiat

(Vgl. oben S. 286 u. 288)

7,5 g ( $\frac{1}{100}$  Mol) des Ausgangsnitrats werden in 20 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst. Zu dieser Lösung fügt man eine zweite von  $\frac{2}{50}$  Molen Toluidinhydrofluorid, die man durch Eintragen von 4,3 g o-Toluidin in 2 g 40%iger Flußsäure, die zuvor mit 20 cm<sup>3</sup> Wasser verdünnt wird, erhält.

Man bekommt das gleiche Salz, wenn man statt 4 Moleküle 6 Moleküle Toluidin nimmt, läuft jedoch dabei Gefahr, daß sich Toluidinhydrofluorid mit der Verbindung gleichzeitig ausscheidet.

Nach eintägigem Stehen der Lösung im Vakuum über Schwefelsäure reichliche Ausbeute. Man beobachtet dabei das beim Anilinsalz S. 295 Gesagte. Man wäscht mit einem Gemisch von Alkohol und Wasser in raschem Zuge mehrmals durch.

Dunkelgrüne Kristalle, manchmal in Form von Nadelbüscheln, manchmal auch tafelförmige, viereckige Platten, meist Verwachsungen. In Wasser, Äthyl- und Methylalkohol löslich. Nicht aus Wasser umkristallisierbar. Gibt wie das Anilinsalz unter den gleichen Bedingungen die Isonitrilreaktion.

## Analyse

a) Salz lufttrocken:			
Gef.: Cr 15,77 ± 0,16	F 5,55 ± 0,43	N <sup>2)</sup> 2,93 ± 0,13	
(M. a. 2 Best.)	(M. a. 2 Best.)	(M. a. 2 Best.)	
C 38,25 ± 0,55	H 6,2 ± 0,1.		
(M. a. 2 Best.)	(M. a. 2 Best.)		
b) Salz, einen Tag lang über Chlorcalcium getrocknet:			
Gef.: Cr 16,25 ± 0,17	F 5,54.		
(M. a. 4 Best.)			
c) Salz, zwei Tage lang über Chlorcalcium getrocknet:			
Gef.: Cr 16,0	F 5,71 ± 0,0	N 3,0.	
	(M. a. 2 Best.)		

<sup>1)</sup> Spezielle Angaben hierüber vgl. J. LINDNER, „Über Verbindungen mit Trichromi-formiato-(propionato)-fluoro-Komplexen“. Inaug.-Dissert. Würzburg, 1929.

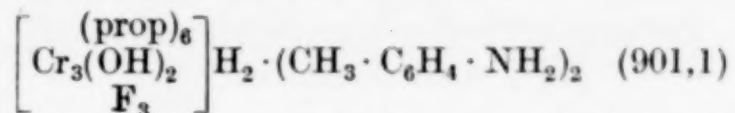
<sup>2)</sup> Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL.



d) Salz, zwölf bis vierzehn Tage lang über Chlorcalcium getrocknet:

Gef.: Cr  $16,29 \pm 0,07$  F 5,23 N  $3,09 \pm 0,04$ .  
(M. a. 4 Best.) (M. a. 2. Best.)

Daß das Salz außerdem noch Wasser enthält, geht daraus hervor, daß die gefundenen Werte gegenüber den für das wasserfreie Salz berechneten zu klein sind; berechnet sind für



Cr 17,31 F 6,32 N 3,11 C 42,6 H 6,0%

ferner für Salz mit

5 H<sub>2</sub>O: Cr 15,74 F 5,75 N 2,82 C 38,74 H 6,3  
4 H<sub>2</sub>O: „ 16,03 „ 5,85 „ 2,88 „ 39,46 „ 6,2  
3 H<sub>2</sub>O: „ 16,34 „ 5,97 „ 2,93.

#### IV. Pyridin-hexapropionato-trihydroxo-difluoro-chromiat

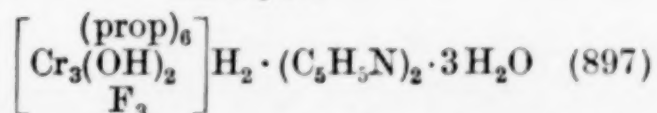
(Vgl. oben S. 286 u. 289)

Zur Darstellung dieser Verbindung gibt man eine Lösung von 7,4 g ( $1/100$  Mol) des Ausgangschlorids in 30 cm<sup>3</sup> zu einer solchen von 3,2 g ( $1/25$  Mol) Pyridin (puriss. Merck) in 10 cm<sup>3</sup> Wasser und 2 g 40%iger Flußsäure. Man läßt über Schwefelsäure im Vakuum verdunsten, wobei nach mehreren Tagen sich das Salz in Form lanzettlich zugespitzter Kristalle oder feiner Nadelbüschel von grüner Farbe abscheidet. Man saugt ab, wäscht mit kaltem Wasser in raschem Zuge und läßt an der Luft trocknen.

Man erhält das gleiche Salz in besserer Ausbeute und reiner, wenn man zu einer Lösung von 15 g Ausgangsnitrat in 25 cm<sup>3</sup> Wasser eine Mischung von 6,3 g ( $2/25$  Molen) Pyridin, 10 cm<sup>3</sup> Wasser und 4 g 40%ige Flußsäure gibt.

Löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Pyridin, verwittert an der Luft sehr rasch und verliert über Calciumchlorid sein Wasser fast völlig.

#### Analyse



I. Salz, getrocknet über Chlorcalcium bis zur Gewichtskonstanz:

Ber.: Cr 17,39 F 4,23 Pyridin<sup>1)</sup> 17,61 H<sub>2</sub>O 5,41%  
Gef.: „  $17,47 \pm 0,14$  „  $3,95 \pm 0,01$  „  $16,24 \pm 0,19$  „ 5,26%  
(M. a. 3 Best.) (M. a. 2 Best.) (M. a. 3 Best.)

II. Salz lufttrocken; die gefundenen Werte entsprechen einem Salz mit 7 H<sub>2</sub>O:

Ber.: Cr 16,1 F 3,92 Pyridin 16,31%  
Gef.: „  $16,22 \pm 0,12$  „ 3,7 „ 14,8%  
(M. a. 2 Best.)

<sup>1)</sup> Das Pyridin wurde durch Abdestillation aus alkalischer Lösung bestimmt nach: Z. anorg. Chem. 80 (1913), 428.

III. Salz, 24 Stunden lang über Chlorcalcium im Vakuum getrocknet; die Werte entsprechen einem Salz mit  $4\text{H}_2\text{O}$ :

Ber.: Cr 17,05	F 4,15	Pyridin 17,26%
Gef.: „ 17,36	„ 4,02	„ 15,65%.

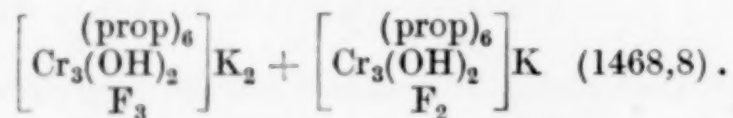
V. [Dikalium-hexapropionato-dihydroxo-trifluoro-chromiat] + [Monokalium-hexapropionato-dihydroxo-difluoro-chromiat]  
(Vgl. oben S. 286 u. 289)

Man löst einerseits 3,7 g ( $\frac{1}{200}$  Mol) Ausgangschlorid in  $15\text{ cm}^3$  Wasser, andererseits neutralisiert man eine Mischung von 2 g 40%iger Flußsäure ( $\frac{1}{25}$  Mol) und  $5\text{ cm}^3$  Wasser mit etwa 50%iger Kalilauge so weit, daß die Mischung gegen Lackmus gerade noch schwach sauer reagiert. Wenn letztere erkaltet ist, gibt man sie unter Umrühren zu der Chloridlösung, filtriert und läßt im Vakuum über Schwefelsäure verdunsten. Nach 1—2 Tagen beginnt die Abscheidung der Verbindung. Man wäscht mit kaltem Wasser und trocknet über Schwefelsäure.

Grünes Pulver unter dem Mikroskop keulen- oder knochenförmige Gebilde (Wachstumsanfänge). Löst sich in kaltem Wasser nur langsam; frisch bereitet, reagiert die Lösung neutral. Beim Verdampfen der wäßrigen Lösung erhält man das Salz nicht wieder zurück.

Analyse.

Zur Alkalibestimmung löst man 0,5—1,0 g in etwa  $400\text{ cm}^3$  Wasser in einem Jenaer Becherglas, erhitzt zum Sieden, gibt Ammoniak in schwachem Überschuß hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade so lange, bis das überschüssige Ammoniak sich verflüchtigt hat. Man wäscht das gefällte Chromhydroxyd, zunächst dekantierend, mit  $200\text{—}300\text{ cm}^3$  heißer, neutraler, 2%iger Ammoniumnitratlösung aus und macht im Filtrat wie immer die Alkalibestimmung.



Ber.: Cr 21,25	F 6,47	K 7,99	C 29,4	H 4,35%
Gef.: „ $20,92 \pm 0,17$	„ $6,50 \pm 0,21$	„ $7,87 \pm 0,05$	„ 28,91	„ 4,55%.
(M. a. 5 Best.) (M. a. 4 Best.) (M. a. 2 Best.)				

Aus den analytischen Werten geht nicht mit völliger Sicherheit hervor, ob das Salz wasserfrei ist oder noch ein Molekül Wasser enthält. Für letzteres sind berechnet:

Cr 20,98	F 6,39	K 7,89%.
----------	--------	----------

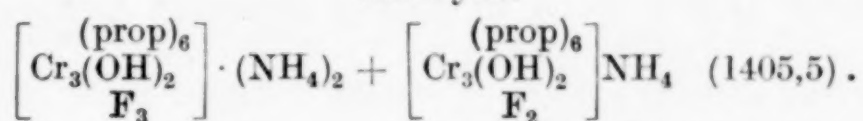


**VI. [Diammonium-hexapropionato-dihydroxo-trifluoro-chromiat] + [Monoammonium-hexapropionato-dihydroxo-difluoro-chromiat]**  
(Vgl. oben S. 286 u. 289)

Aus einer Lösung von 3,7 g ( $\frac{1}{200}$  Mol) Ausgangschlorid in 15 cm<sup>3</sup> Wasser, zu der man eine Mischung von 2 g 40%iger Flußsäure, 5 cm<sup>3</sup> Wasser und 3,4 g ( $\frac{1}{50}$  Mol) 10%ige Ammoniakflüssigkeit hinzugefügt hat, kristallisiert in einigen Tagen im Vakuum über Schwefelsäure dieses Salz aus. Man wäscht und trocknet wie bei Salz V.

Grünes, kristallinisches Pulver, unter dem Mikroskop viereckige bzw. tonnenförmige Kriställchen (Wachstumsanfänge). Löst sich in Wasser, ist aber nicht daraus umkristallisierbar.

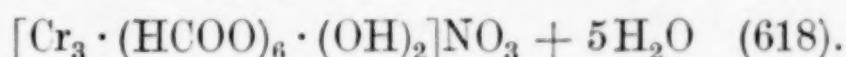
Analyse.



Ber.: Cr 22,19      F 6,75      NH<sub>4</sub> 3,85 ± 0,94      C 30,75      H 5,45%  
Gef.: „ 22,09 ± 0,13      „ 6,78 ± 0,13      „ 3,66 ± 0,04      „ 30,39      „ 5,44%  
(M. a. 5 Best.) (M. a. 3 Best.) (M. a. 4 Best.)

**VII. Hexa-formiato-dihydroxo-monofluoro-trichrom**  
(Vgl. oben S. 290)

Als Ausgangsmaterial diene das von WERNER<sup>1)</sup> erstmals hergestellte Hexaformiato-dihydroxo-trichromi-nitrat:



Man kann zur Darstellung des in Rede stehenden Nitrats statt rauchender Salpetersäure auch eine konzentrierte Salpetersäure von der Dichte 1,4 benutzen, doch bedarf es zur Abscheidung des Nitrats einer guten Kühlung (besser Kältemischung).

a) 3 g ( $\frac{1}{200}$  Mol) des lufttrockenen Ausgangsnitrats löst man in 20 cm<sup>3</sup> Wasser, filtriert in eine Platinschale und fügt unter ständigem Umrühren mit einem Platinspatel eine Lösung von 1,2 g ( $\frac{2}{100}$  Molen) neutralen Kaliumfluorids hinzu, das man durch Neutralisation von 1 g 40%iger Flußsäure mit 10%iger Kalilauge erhält.

Als bald beginnt die Abscheidung eines feinen, kristallinen Niederschlages. Man saugt von ihm ab, wäscht mit kaltem Wasser gründlich aus, preßt zwischen Filtrierpapier fest ab und trocknet über Chlorcalcium.

Lebhaft grünes Pulver, unter dem Mikroskop feine Nadelchen. Löst sich, frisch dargestellt, relativ leicht in Wasser, ferner in Äthyl-

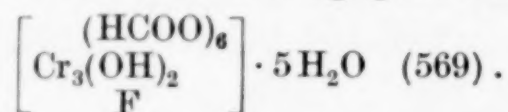
<sup>1)</sup> WERNER, Ber. 41 (1908), 3455.

alkohol und Pyridin. Die kalt bereitete, wäßrige Lösung reagiert neutral; wenn man diese verdunsten läßt, kristallisiert die Verbindung unverändert wieder aus.

Die gleiche Verbindung wie unter a) beschrieben erhält man, wenn man statt Kaliumfluorid b) 1,2 g ( $\frac{1}{50}$  Mol) saueres Ammoniumfluorid oder c) 1,8 g ( $\frac{1}{20}$  Mol) neutrales Ammoniumfluorid oder d) 6,3 g ( $\frac{4}{50}$  Mole) Guanidinhydrofluorid oder e) 2 g ( $\frac{1}{50}$  Mol) Pyridinhydrofluorid benutzt.

#### Analyse

Die Ameisensäure wurde titrimetrisch bestimmt analog wie die Propionsäure (vgl. oben S. 292). Da hierbei die Flußsäure mit-titriert wird, müssen bei der Berechnung die ihr entsprechenden Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$  n-KOH in Abzug gebracht werden.



Ber.: Cr 27,41	F 3,33	HCOO 47,54%
Gef.: „ 27,22 $\pm$ 0,05	„ 3,20 $\pm$ 0,14	„ 46,85 $\pm$ 0,55%
(M. a. 7 Best.)	(M. a. 5 Best.)	(M. a. 2 Best.)

#### VIII. Hexapropionato-dihydroxo-trichromi-rhodanid

(Vgl. oben S. 290)

Zu einer Lösung von 7,5 g ( $\frac{1}{100}$  Mol) des Ausgangschlorids in 30 cm<sup>3</sup> Wasser fügt man eine solche von 2,6 g ( $\frac{1}{20}$  Mol) Kaliumrhodanid in 10 cm<sup>3</sup> Wasser. Man kann statt 2,6 g auch  $\frac{1}{25}$  oder  $\frac{1}{50}$  Mol Kaliumrhodanid oder Ammoniumrhodanid nehmen. Nach eintägigem Stehen der Lösung hat sich die Verbindung in reichlicher Menge abgeschieden; man saugt ab und wäscht mit Wasser aus.

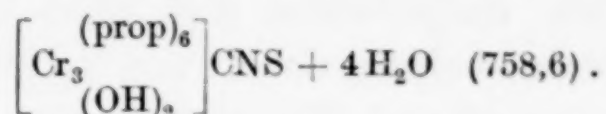
Dunkelgrüne Kristalle, langgestreckte, gerade abgeschnittene, schmale Täfelchen. Ist leicht löslich in Wasser und Methylalkohol. Aus seiner Lösung in Pyridin erhält man die graugrün gefärbte kristallinische Verbindung Nr. IX (s. S. 291). Der Rhodanrest ist nicht maskiert, die Rhodanreaktion mit Eisenchlorid, selbst in der methylalkoholischen, eisgekühlten Lösung tritt sofort ein, ebenso die Abscheidung von Silberrhodanid mit Silbernitratlösung. Auch die Leitfähigkeitsmessung ergab, daß es sich um ein zweiioniges Salz handelt. Bei  $v = 235$  Liter und 15° C wurde die molekulare Leitfähigkeit  $\mu$  zu 127 ermittelt. Ebenso zeitigten die bei 0° C angestellten Versuche das gleiche Ergebnis. Die Werte für  $\mu$  für ein zweiioniges Salz bei dem angegebenen  $v$  liegen bei etwa 125.

Über Schwefelsäure im Vakuum verliert das Salz im Laufe von etwa vier Monaten das gesamte Wasser (vgl. Analyse IV).



## Analyse

Das Rhodan wurde titrimetrisch und gravimetrisch bestimmt.<sup>1)</sup>



Ber.: Cr 20,56	CNS 7,65	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COO 57,8%
Gef.: „ 20,67 ± 0,03	„ 7,85 ± 0,14	„ 58,7%.
(M. a. 3 Best.)	(M. a. 3 Best.)	

Salz, wasserfrei:

Ber.: Cr 22,61	CNS 8,46%
Gef.: „ 22,77	„ 8,20%.

## IX. Hexa-propionato-dihydroxo-tripyridin-trichromi-rhodanid

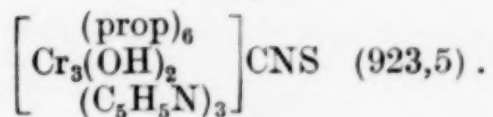
(Vgl. oben S. 291)

Zur Darstellung dieses Salzes löst man 7,5 g ( $\frac{1}{100}$  Mol) des Rhodanids Nr. VIII in 40 g (etwa  $\frac{1}{2}$  Mol) Pyridin, filtriert und läßt an einem zugigem Ort verdampfen. Nach dreitägigem Stehen der Lösung scheidet sich die Verbindung gut kristallisiert aus. Man wäscht mit Wasser und trocknet einige Tage über Chlorcalcium. Über Schwefelsäure kann das Salz nicht getrocknet werden, da es hierbei Pyridin verliert.

Graugrüne, gut ausgebildete, vielblächige Kristalle. Ist in Wasser unlöslich, leicht löslich dagegen in 96%igem Alkohol. Die alkoholische Lösung erscheint im auffallenden Lichte grünviolett, im durchscheinenden Licht mehr grün als violett. Aus dieser Lösung scheidet sich auf Zusatz von Wasser das Salz in feinen Nadelchen wieder aus. In heißer Natronlauge löst es sich mit grüner Farbe unter Abgabe von Pyridin. Beim trocknen Erhitzen im Reagenzrohr schmilzt es zunächst zu einer grünen Flüssigkeit, verliert dabei sein Pyridin und versprüht schließlich.

Der Rhodanrest ist nicht maskiert, die alkoholische Salzlösung gibt sofort die üblichen Rhodanreaktionen.

## Analyse



Ber.: Cr 16,9	CNS 6,29	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N 25,71%
Gef.: „ 16,89 ± 0,16	„ 6,18 ± 0,0	„ 25,17 ± 0,21%.
(M. a. 3 Best.)	(M. a. 2 Best.)	(M. a. 2 Best.)

<sup>1)</sup> Spezielle Angaben hierüber vgl. J. LINDNER, „Über Verbindungen mit Trichromi-formiato-(propionato)-fluoro-Komplexen“. Inaug.-Dissert. Würzburg, 1929.

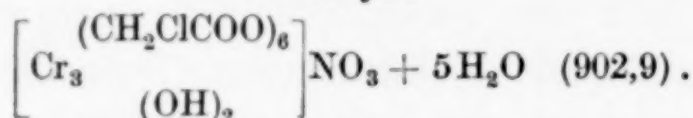
**X. Hexa-monochloracetato-dihydroxo-trichromi-nitrat**

(Vgl. oben S. 291)

26 g einer frisch dargestellten (vgl. oben S. 291) Chromhydroxydpaste (entsprechend einem Gehalt von  $\frac{1}{20}$  Mol = 2,6 g Chrom) verrührt man mit etwa 30 cm<sup>3</sup> Wasser zu einem Brei und fügt zu diesem 7 g 10%ige Salpetersäure sowie eine Lösung von 10 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) Monochloressigsäure in 20 cm<sup>3</sup> Wasser hinzu, erhitzt die Mischung in einem Erlenmeyerkolben bis zur völligen Lösung des Chromhydroxyds auf dem Wasserbade unter öfterem Umschwenken, filtriert noch heiß die Lösung und stellt zur Kristallisation beiseite. Nach einiger Zeit bereits beginnt die Abscheidung des Nitrats.

Grüne verwachsene Kristalle. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Läßt sich aus warmem Wasser umkristallisieren.

Das zur Analyse verwendete umkristallisierte Salz wurde jeweils einen Tag lang über Schwefelsäure getrocknet.

**Analyse**

Ber.: Cr 17,28	NO <sub>3</sub> 6,86	C 15,94	H 2,68%
Gef.: „ 17,42 ± 0,09	„ 6,47 ± 0,12	„ 15,64	„ 2,87%.
(M. a. 3 Best.)	(M. a. 3 Best.)		

Für das Salz mit 6H<sub>2</sub>O sind berechnet:

Cr 16,94	NO <sub>3</sub> 6,73	C 15,64	H 2,85%.
----------	----------------------	---------	----------

Aus den analytischen Werten geht daher nicht mit völliger Sicherheit hervor, ob das Salz 5 oder 6 Moleküle Wasser enthält.

**Würzburg**, *Laboratorium für angewandte Chemie der Universität. April 1930.*

Bei der Redaktion eingegangen am 9. April 1930.



## Die Beziehungen zwischen der Farbe und dem Feingefüge der Legierungen

### IV. Eisen-Kohlenstoff-Legierungen

VON MASUMI CHIKASCHIGE UND DENZO UNO

Mit 13 Figuren im Text

Es wurde schon oftmals durch den einen Verfasser<sup>1)</sup> sowie seine Mitarbeiter festgestellt, daß die Farbe der Legierungen auf dem Gefüge derselben beruht.

Seit 40 Jahren haben sehr viele Forscher über die Beziehungen zwischen dem Gefüge und dem Kohlenstoffgehalt der Eisenkohlenstofflegierungen sowie über deren Wärmebehandlung auf den verschiedensten Wegen Untersuchungen angestellt.

Nur die Frage, wie bezieht sich die Farbe der Legierung Eisenkohlenstoff auf ihr Gefüge, bleibt immer noch ungeklärt.

#### Festlegung des Reflexionsvermögens

Das Reflexionsvermögen der Legierung wird durch die folgende Gleichung dargestellt:

$$V = \int i \cdot d\lambda, \quad (1)$$

worin

$V$  = das Reflexionsvermögen,

$i$  = die Intensität des reflektierten Lichtes,

$\lambda$  = die Wellenlänge des Lichtes

bedeuten.

Nach der SCHWARZSCHILD'schen<sup>2)</sup> Regel kann man folgende Gleichung für die Verhältnisse zwischen der Intensität des Lichtes und der Beleuchtungsdauer bei der gleichen photographischen Wirkung deduzieren.

$$\frac{i}{I} = \left( \frac{T}{t} \right)^p, \quad (2)$$

<sup>1)</sup> CHIKASCHIGE, Z. anorg. u. allg. Chem. **124** (1922), 335; CHIKASCHIGE, NOSE, CHO, KAO, TAKEUCHI, KURIYAMA u. MIYOSCHI, Z. anorg. u. allg. Chem.; TAMMANN's Festschr. **154** (1926), 333; ANDO, Mem. coll. sci. Kyoto Imp. Univ. **A11** (1928), 43.

<sup>2)</sup> SCHWARZSCHILD, Jahrb. f. Photogr. (1900), 161.

worin

$I$  = die Intensität der Lichtquelle,

$T$  = die Beleuchtungsdauer derselben,

$t$  = diejenige des reflektierten Lichtes,

$p$  = die Konstante entsprechend der Art der photographischen Platte bedeuten.

Weil bei vorliegender Untersuchung immer dieselbe photographische Platte gebraucht wurde, kann man folgende Schlüsse bezüglich der Verhältnisse zwischen dem Schwärzungsgrad der Platte und der Intensität des beleuchtenden Lichtes ziehen:

$$i = k \cdot s, \quad I = k \cdot S, \quad (3)$$

worin

$s, S$  = der Schwärzungsgrad der Platte,

$k$  = die Konstante entsprechend der Art der Platte bedeuten.

Aus den Gleichungen (1), (2) und (3) wird die folgende Beziehung für das Reflexionsvermögen abgeleitet:

$$V = K \int S \cdot \frac{T^p}{t^p} d\lambda. \quad (4)$$

Weil in diesem Versuch der Schwärzungsgrad der Lichtquelle und die Belichtungszeit bei der Legierung immer konstant genommen wurde, wird die Gleichung (4) wie folgende

$$V = K \int T^p d\lambda. \quad (5)$$

Hierbei wurde nur das Reflexionsvermögen zwischen  $C$  und  $H$  von der FRAUNHOFER'schen Linie berechnet; so ergab sich die Gleichung (5) wie folgt:

$$V = K \int_{\lambda = 6563}^{\lambda = 3969} T^p d\lambda. \quad (6)$$

Der Wert  $T^p$  wurde auf folgende Weise ermittelt:

Das Spektrum der Lichtquelle wurde zweimal photographisch aufgenommen, einmal (Platte 1) mit Belichtungszeiten von 20, 40, 80 und 120 Sek. zwischen der  $F$ - und  $H$ -Linie, ferner (Platte 2) mit Zeiten von 5, 10, 20 und 40 Sek. zwischen der  $C$ - und  $F$ -Linie.

Mit denselben Platten wurden die Spektren der Legierungen aufgenommen:

Platte 1, Spektren zwischen  $F$ - und  $H$ -Linie, Belichtungszeit 180 Sek.,



Platte 2, Spektra zwischen *C*- und *F*-Linie, Belichtungszeit 60 Sek.

In Fig. 1 wurden die Logarithmen der Belichtungszeiten für Lichtquelle 20, 40, 80 und 120 Sek. als Abscisse und der entsprechende Schwärzungsgrad der *E*-Linie 32.5, 39.3, 46.7 und 50.2 als Ordinate eingetragen.

Die Kurve verläuft fast geradlinig. Aus dieser Kurve findet man z. B. 42 als den Wert  $T^p$ , der dem Schwärzungsgrad 40 der *E*-Linie bei einer Legierung entspricht.

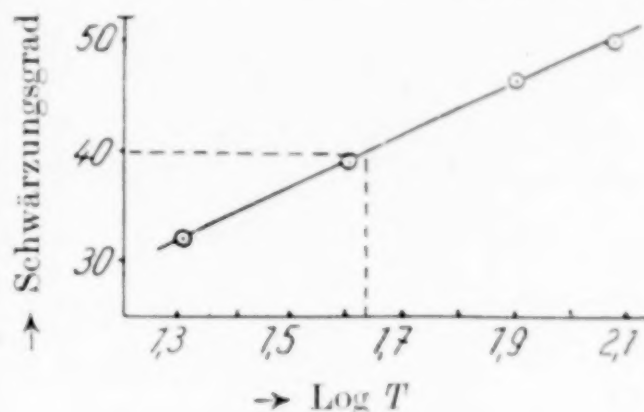


Fig. 1

Kurve des Schwärzungsgrades

Die vorliegenden Versuche wurden dreimal ausgeführt und der jeweilige Mittelwert angenommen.

Man kann nun das Reflexionsvermögen bzw. die Intensität der Farbe durch die Gleichung (6) ausrechnen.

Um die Unterschiede in der Farbe der einzelnen Legierungen zu kennen, wurde weiterhin nach der LISTING'schen Farbenskala das Reflexionsvermögen derselben in einzelne Spektralfarben unterteilt.

### Über das perlitische Gefüge

Als Ausgangsmaterial wurden Legierungen folgender Zusammensetzung (wie Tabelle 1) gebraucht:

Tabelle 1

Probe- Nummer	% C	% Mn	% Si	% S	% P
1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	0,03	0,50	0,11	0,03	0,03
3	0,10	0,39	0,10	0,08	0,03
4	0,13	0,40	0,05	0,03	0,03
5	0,19	0,27	0,10	0,05	0,02
6	0,32	0,19	0,16	0,03	0,02
7	0,40	0,26	0,14	0,09	0,06
8	0,50	0,77	0,11	0,11	0,04
9	0,56	0,46	0,16	0,06	0,02
10	0,60	0,35	0,09	0,06	0,05
11	0,67	0,40	0,11	0,04	0,04
12	0,76	0,91	0,20	0,11	0,04
13	0,84	0,42	0,18	0,04	0,02
14	0,90	0,17	0,10	0,05	0,02
15	0,99	0,33	0,16	0,04	0,04
16	1,12	0,27	0,10	0,05	0,03
17	1,28	0,36	0,08	0,04	0,03

Nach der Normalisierung bei  $1000^{\circ}\text{C}$  wurde die Probe für 3 Stunden bei  $700^{\circ}\text{C}$  angelassen.

Die Kurve des Reflexionsvermögens in bezug auf den Kohlenstoffgehalt wurde in Fig. 2 gezeigt.

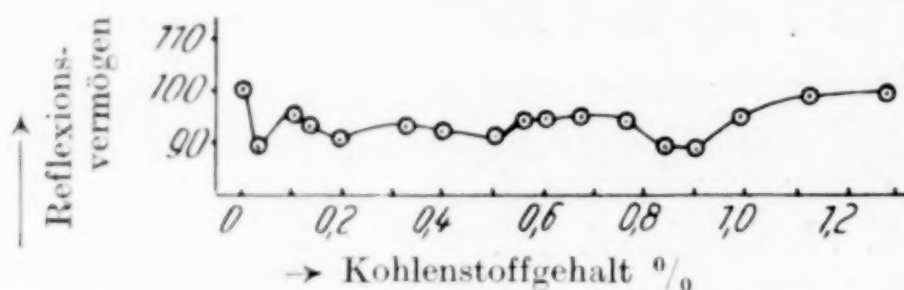


Fig. 2. Kurve des Reflexionsvermögens

Dabei wurde zum Vergleich das Reflexionsvermögen aller Proben in Prozent derjenigen von Ferrit umgerechnet.

Wie man in Fig. 2 sieht, ist der Kurvenverlauf sehr unregelmäßig, und man kann aus einer solchen Kurve eine allgemeingültige Auswertung kaum entnehmen.

Aber vielleicht läßt sich folgende Zusammenfassung erzielen:

Das Reflexionsvermögen des Ferrits nimmt mit dem mengenmäßigen Auftreten von Perlit ab und nimmt dann nochmals mit dem Auftreten des Zementits zu.

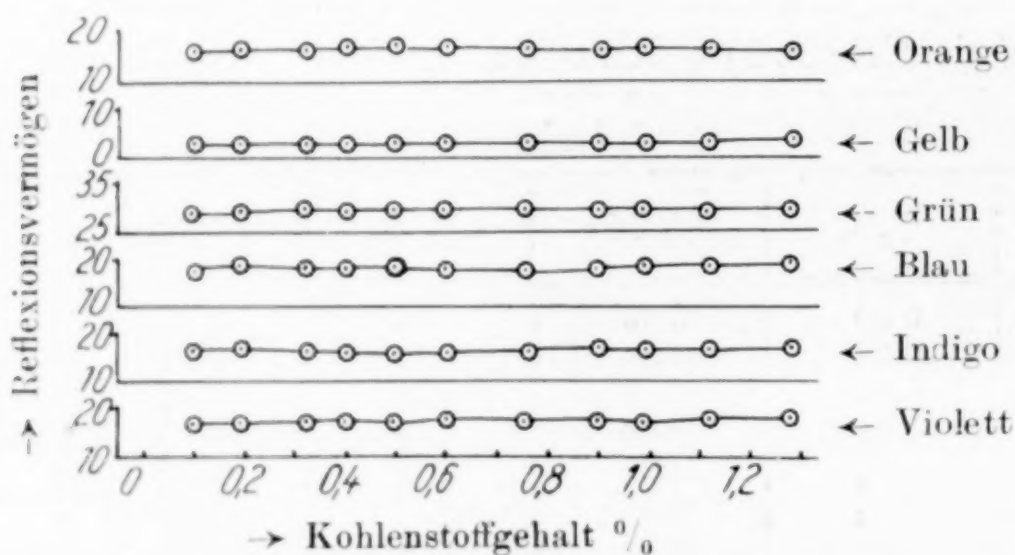


Fig. 3. Kurve der Spektralfarbenstärke

Fig. 3 zeigt Reflexionsvermögen einzelner Spektralfarben.

Die Kurven laufen alle der horizontalen Achse fast parallel. Dies ist ein Zeichen dafür, daß die Farbe der Proben vom Kohlenstoffgehalt unabhängig ist.



Fig. 4 zeigt eine Wiedergabe der Reflexionsspektren der Proben.

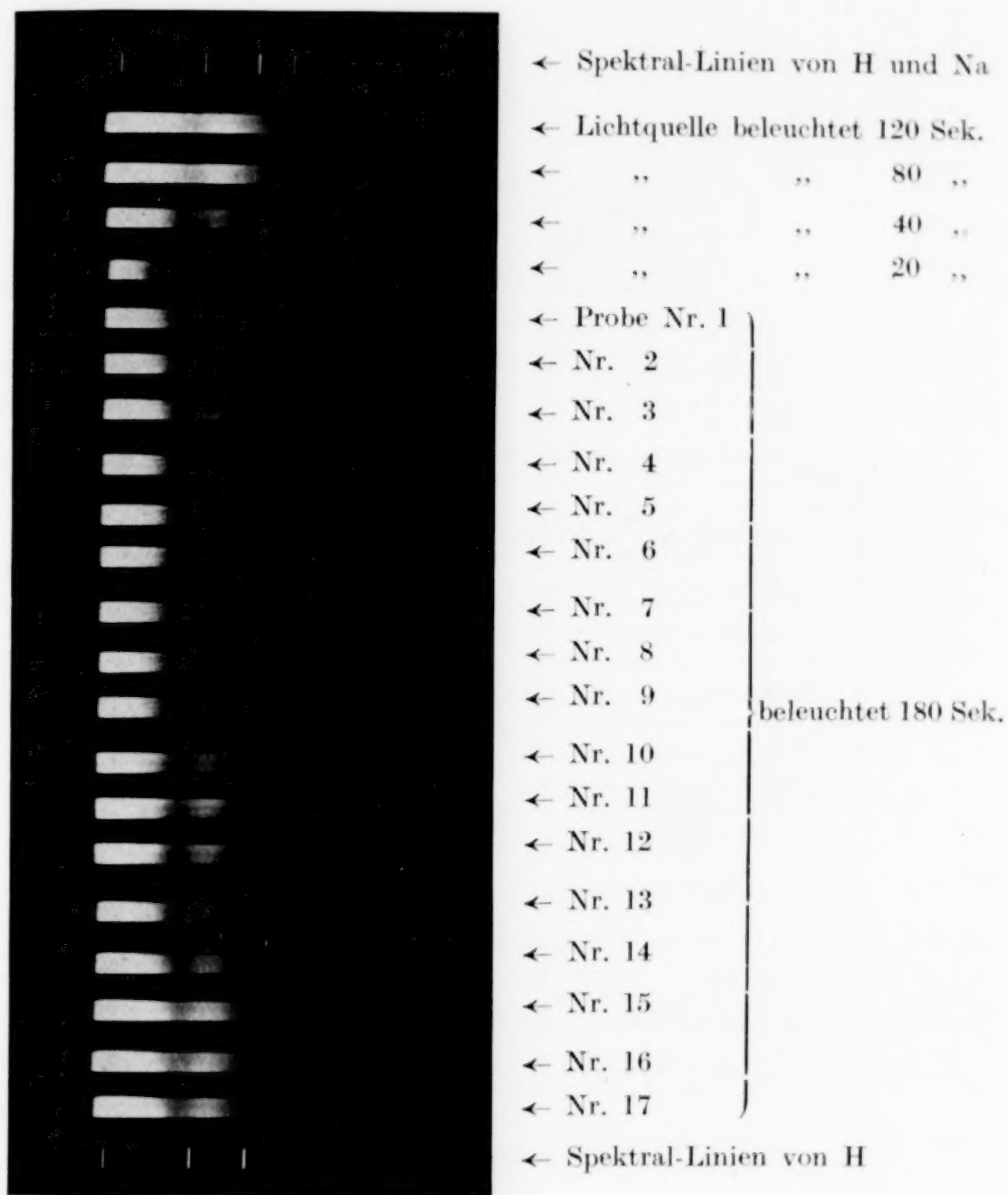


Fig. 4. Die Spektrogramme perlitischer Proben

#### Über das Martensitische Gefüge

Die Versuchsproben hatten dieselbe Zusammensetzung wie vorher.

Alle Proben wurden bei  $1000^{\circ}\text{C}$  normalisiert und dann von  $800^{\circ}$ — $920^{\circ}\text{C}$  je nach dem Kohlenstoffgehalt in Wasser abgeschreckt.

Fig. 5 zeigt die Änderung des Reflexionsvermögens bei martensitischer Struktur in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt.

Wegen ihres unregelmäßigen Verlaufes kann diese Kurve keine Klärung bringen.

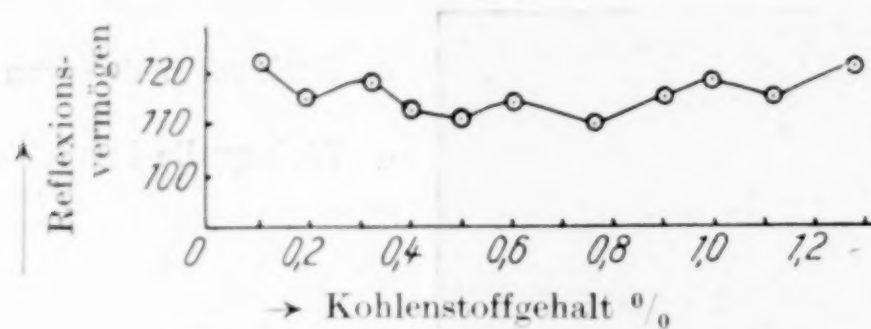


Fig. 5. Kurve des Reflexionsvermögens

Fig. 6 zeigt die Kurven der Spektralfarben. Wie man aus der

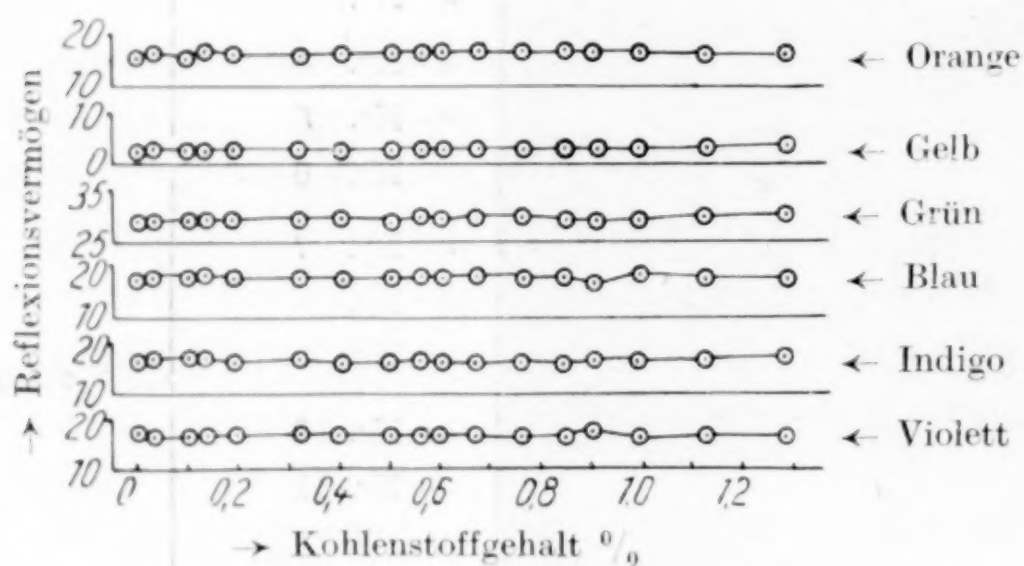


Fig. 6. Kurve der Spektralfarbenstärke

Fig. 6 sieht, sind alle Kurven der Abscisse parallel. Daher besitzen die Proben keinen Farbenunterschied.

Eine Wiedergabe ihrer Spektrogramme ist in Fig. 7 gegeben.

#### Über das Ledeburitische Gefüge

Tabelle 2 gibt Aufschluß über die chemische Zusammensetzung der Versuchsproben.

Tabelle 2

Probe- Nummer	% C	% Mn	% Si	% S	% P
18	2,7	0,25	0,13	0,01	0,04
19	3,6				
20	4,3				
21	5,5				



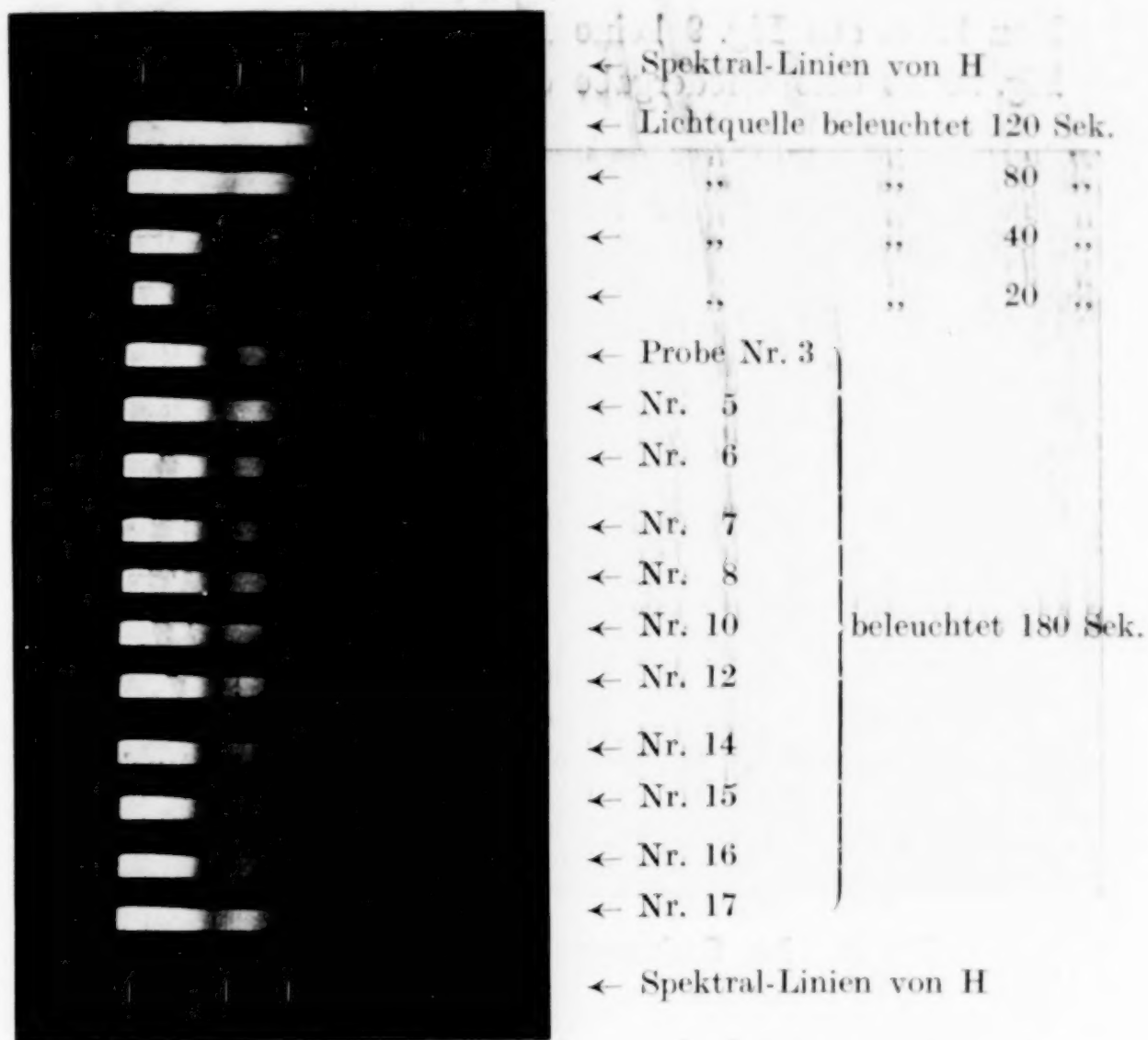


Fig. 7. Die Spektrogramme martensitischer Proben

Fig. 8 zeigt die Kurve des Reflexionsvermögens.

Der Ledeburit besitzt das maximale Reflexionsvermögen, das mit dem Auftreten von Austenit oder Zementit abnimmt.

Dies kann man damit gut erklären, daß der Ledeburit das

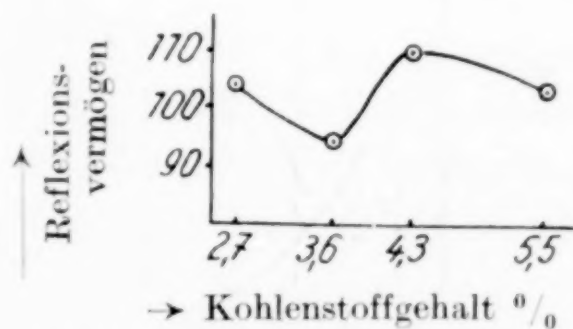


Fig. 8

Kurve des Reflexionsvermögens

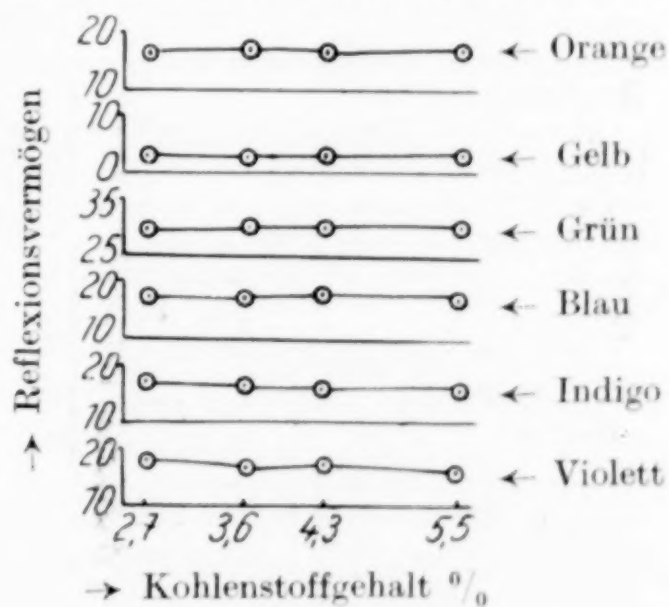


Fig. 9

Kurve der Spektralfarbenstärke

gleichmäßigste und feinste Gefüge hat und dadurch leicht polierbar ist.

Fig. 9 zeigt das Reflexionsvermögen der einzelnen Spektralfarben.

Man kann aus Fig. 9 keine Farbenunterschiede erkennen.  
Fig. 10 ist eine Wiedergabe der Spektralaufnahmen.

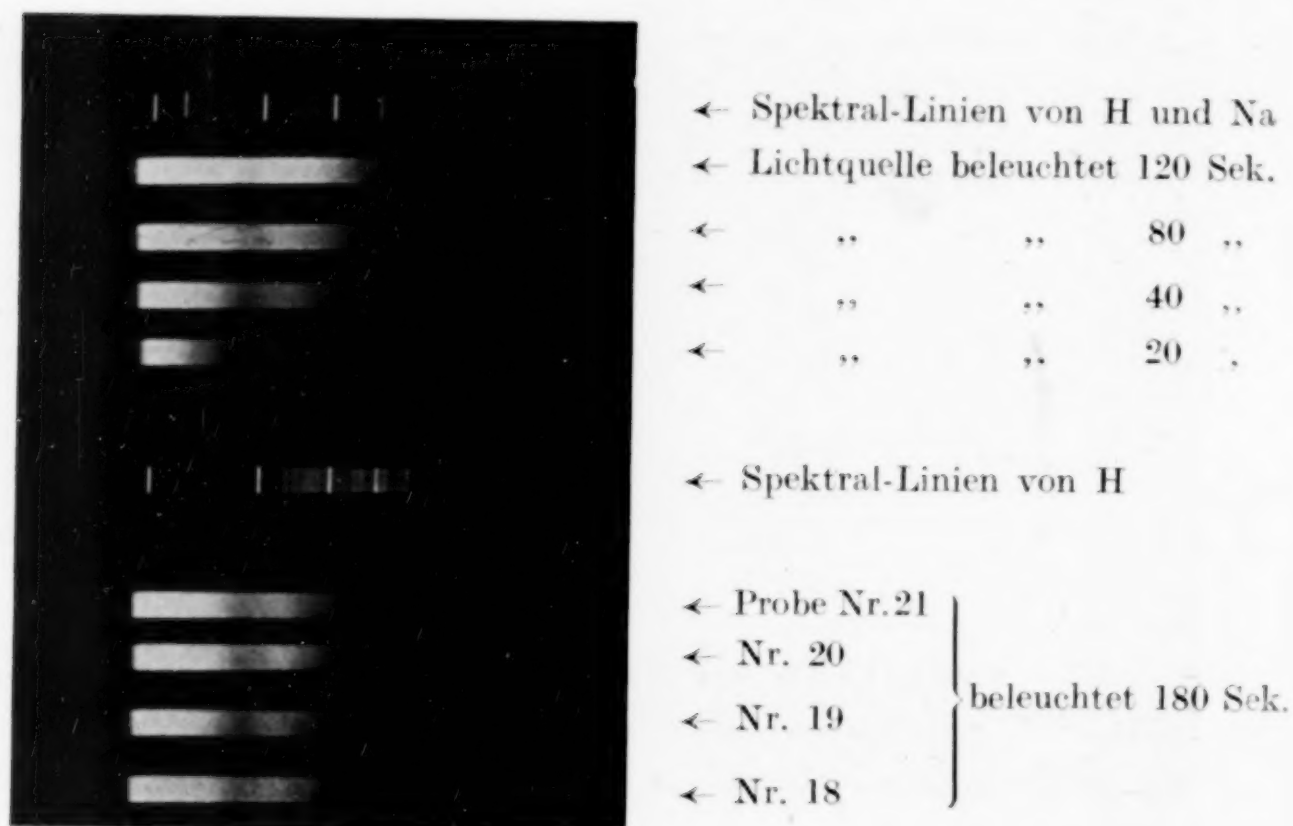


Fig. 10. Die Spektrogramme ledeburitischer Proben

#### Änderung des Reflexionsvermögens mit der Wärmebehandlung

Die Analyse und die Wärmebehandlung der Ausgangsmaterialien wurden in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

Struktur der Legierung	Wärmebehandlung	% C	% Mn	% Si	% S	% P
Martensit	bei 800° C in					
Troostit	Wasser	0,90	0,17	0,10	0,05	0,02
	bei 350° angelassen					
Sorbit	abge- schreckt					
Perlit	bei 700° angelassen					

Fig. 11 zeigt die Änderungen des Reflexionsvermögens abgeschreckter Stähle beim Anlassen.

Wie man aus Fig. 11 sieht, nimmt das Reflexionsvermögen mit dem Anlaßgrad stark ab.



Es treten keine Farbenunterschiede durch Anlassen auf, wie Fig. 12 zeigt.

Fig. 13 ist eine Wiedergabe der Spektrogramme dieser Proben.

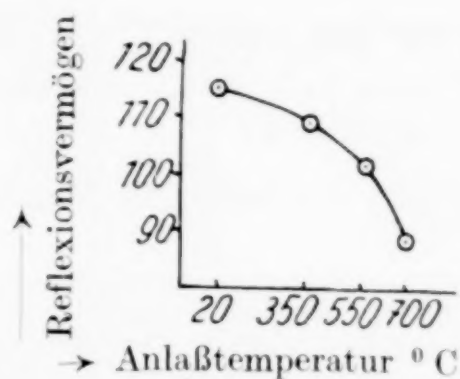


Fig. 11

Kurve des Reflexionsvermögens

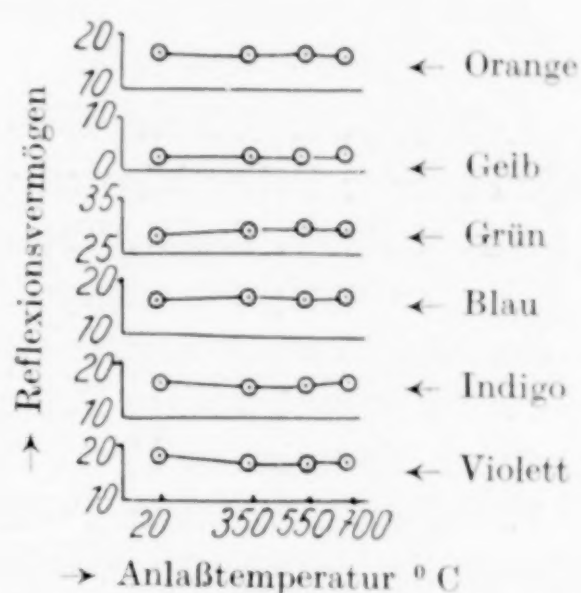


Fig. 12

Kurve der Spektralfarbenstärke

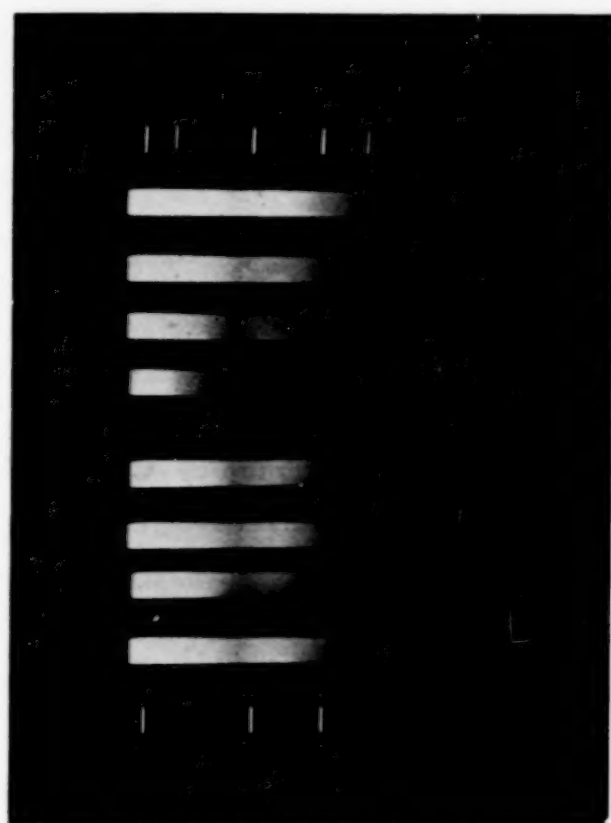


Fig. 13. Die Spektrogramme verschiedener Struktur

#### Über die Klingenmuster japanischer Schwerter

Die japanischen Schwerter tragen auf Klingen verschiedene beliebte Muster, die durch passendes Polieren entwickelt werden.

Diese Musterbildung erklärt K. TAWARA<sup>1)</sup> folgendermaßen:

Die Klingenoberfläche weist verschiedene Gefüge auf; beim Polieren der Klinge treten infolge des abweichenden Härtegrades der Gefügearten Unebenheiten auf, die zu Reflexionserscheinungen wechselnder Stärke Anlaß geben.

<sup>1)</sup> K. TAWARA, Tetsu To Koo 5 (1919), 400, 531, 622; 6 (1920), 271; 7 (1921), 201.

Hierdurch wird die Musterbildung hervorgerufen.

Nach der Ansicht der Verfasser ist das Muster ein Kombinations-  
ergebnis folgender Tatsachen:

1. Durch das Polieren werden die Gefügebestandteile des Stahles  
nach folgender Reihenfolge angegriffen:

Ferrit, Perlit, Sorbit, Troostit, Martensit.

Der am wenigsten angegriffene Martensit reflektiert stärker als  
die anderen Komponenten.

2. Bei ungenügendem Polieren reflektiert der härteste Martensit  
schwächer als weichere Bestandteile.

3. Bei vollkommener Politur zeigt jede Komponente das ihr  
eigene Reflexionsvermögen.

Das Reflexionsvermögen der einzelnen Gefügekomponenten  
nimmt in folgender Reihenfolge ab:

Martensit, Troostit, Sorbit, Ferrit, Perlit.

4. Je nach dem verwandten Poliermittel sowie der Behandlung  
nach dem Polieren korrodieren die einzelnen Strukturelemente ver-  
schiedenartig.

Der Korrosionsgrad zeigt ungefähr folgende Reihenfolge:

Troostit, Perlit, Sorbit, Ferrit, Martensit.

#### Zusammenfassung

1. Bei den Eisenkohlenstofflegierungen ist die Farbe unabhängig  
vom Kohlenstoffgehalt sowie der Wärmebehandlung.

Nur die Intensität der Farbe ist verschieden.

2. Das Klingenmuster der japanischen Schwerter wurde durch  
die Unterschiede im Reflexionsvermögen der Gefügebestandteile gut  
erklärt.

Es wird festgestellt, daß die Musterbildung auf den Klingen der  
japanischen Schwerter auf Kombinationswirkung von

- a) Unterschieden im Reflexionsvermögen,
- b) Politurgrad,
- c) Korrosionsfähigkeit der Gefügebestandteile beruht.

Herrn Geh. Prof. Dr. G. TAMMANN sind wir für seine freund-  
liche Durchsicht zu Dank verbunden.

**Kioto** (Japan), Institut für Metallographie, Abteilung für all-  
gemeine Wissenschaft, Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Februar 1930.

## Über die Löslichkeit des Sauerstoffs im festen Eisen. II.

Von W. KRINGS und J. KEMPKENS

Mit einer Figur im Text

In einer vorhergehenden Mitteilung<sup>1)</sup> wurden die Ergebnisse von Versuchen zur Bestimmung der Löslichkeit des Sauerstoffs im festen Eisen bei 715° C mitgeteilt. Über eine gleiche Versuchsreihe bei 800° und über einige weitere Versuche bei 715° soll in dieser Arbeit berichtet werden. Die Versuchsanordnung und der Versuchsgang blieb bei all diesen Versuchen unverändert, wie früher beschrieben.

Die für 715° angegebenen Löslichkeitswerte wurden aus Aufbauversuchen bzw. durch Extrapolation der Sauerstoffdruckwerte der Eisen-Sauerstoffmischkristalle erhalten. Bei den Abbauversuchen konnte der Gleichgewichtszustand infolge zu großer Reaktionsträgheit der Oxydpräparate nicht erreicht werden. Es wurde vermutet, daß die Reaktionsfähigkeit der Präparate, die mit ihrer Korngröße in engstem Zusammenhang steht, durch ihre Herstellungsweise weitgehend beeinflußt werden könne. Aus dieser Überlegung heraus wurden weitere Abbauversuche mit einem Oxyd vorgenommen, das jeweils aus reinstem Elektrolyteisen durch Oxydation im Sauerstoffstrom hergestellt war.

Zu diesem Zwecke wurde das in massiven Stücken vorliegende Elektrolyteisen zunächst mit einer sorgfältig gereinigten Feile gefeilt und gesiebt. Eine abgewogene Menge dieses Präparats wurde nun im Porzellanschiff bei 650—700° im Wasserstoffstrom bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Hierauf wurde es mit Bombensauerstoff zunächst bei 350—400°, dann tageweise langsam steigend bei höchstens 700° oxydiert. Nach durchschnittlich 10 Tagen entsprach die Zusammensetzung des Präparats der Formel  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Wie später gezeigt wird, verhielten sich die so hergestellten Präparate bei den Abbauversuchen, den Erwartungen entsprechend, wesentlich günstiger.

<sup>1)</sup> Z. anorg. u. allg. Chem. 183 (1929), 225.



**Ermittlung des Grenzverhältnisses  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  für FeO-Bildung**

Für  $800^\circ$  wurde das Grenzverhältnis  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  in der gleichen Weise wie schon früher beschrieben, allerdings nur unter Variation des  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehaltes der Gasphase, ermittelt.

Dabei wurde merkwürdigerweise bei Benutzung eines Aluminiumoxydschiffchens als Gefäßmaterial ein anderes Grenzverhältnis  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  erhalten, als bei Verwendung eines Schiffchens aus glasiertem Meißner Porzellan, und zwar war im ersten Falle ein größerer  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt der Gasphase zur FeO-Bildung nötig.

Um die Reproduzierbarkeit dieser sonderbaren Erscheinung festzustellen, wurde eine Nachprüfung des in unserer ersten Abhandlung angeführten Grenzverhältnisses für  $715^\circ$  unter Verwendung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schiffchen und Meißner Porzellanschiffchen vorgenommen. In der Tat zeigte sich, daß die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schiffchen auch bei  $715^\circ$  eine Verschiebung des Grenzverhältnisses in der gleichen Richtung bewirkten. In unserer früheren Arbeit wurde im einzelnen ausgeführt, daß unser Grenzverhältnis niedriger liegt als das der meisten übrigen Autoren. Da der gleiche Unterschied zwischen unserem Wert und denen der früheren Beobachter sich auch bei  $800^\circ$  zeigte, wurde zunächst vermutet, daß die bei Verwendung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schiffchen gefundenen höheren Werte die richtigeren seien, und daß die merkwürdigen Verschiebungen der Gleichgewichtsverhältnisse bei Verwendung verschiedener Schiffchenmaterialien auf Temperaturdifferenzen zwischen Gasstrom und Schiffchen zurückzuführen seien. Solche Einflüsse sind denkbar, da die verschiedenen Schiffchen infolge ihrer verschiedenen Herkunft recht verschieden sind in ihren Abmessungen, ihrem Gewicht und daher auch in ihrer Wärmekapazität. Um eine gleichmäßigere Temperaturverteilung herbeizuführen, wurde der vor dem Schiffchen befindliche tote Raum des Reaktionsrohres mit einer festgewickelten Rolle aus blankem Kupferdrahtnetz fast vollständig ausgefüllt. Der Erfolg entsprach insofern den Erwartungen, als das Grenzverhältnis bei Verwendung der beiden Schiffchenarten wesentlich größere Übereinstimmung zeigte<sup>1)</sup>, und zwar wurde der  $\text{H}_2\text{O}$ -Grenzgehalt durch diese Maßnahme bei Benutzung von Meißnerschiffchen etwas erhöht, dagegen der höhere Wert, der mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schiffchen gefunden wurde, erheblich heruntergedrückt.

Die folgende Tab. 1 zeigt übersichtlich den Einfluß der Kupferspirale auf die im Meißner und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schiff erhaltenen Grenzverhältnisse bei  $715^\circ$  und  $800^\circ$ .

<sup>1)</sup> Vgl. ähnliche Beobachtungen von HILPERT, Ber. 44, II (1911), 1608.

Tabelle 1  
Grenzgehalte  $\text{H}_2\text{O}$   
 $715^\circ$

Schiff	Ohne Spirale ‰ $\text{H}_2\text{O}$	Mit Spirale ‰ $\text{H}_2\text{O}$
Meißen	31,0	32,0
$\text{Al}_2\text{O}_3$	35,4	32,4
Endgültiges Mittel:		32,2

$800^\circ$ .

	Ohne Spirale	Mit Spirale
Meißen	36,1	36,1
$\text{Al}_2\text{O}_3$	36,7	36,1

Aus der Tabelle geht hervor, daß die Kupferspirale bei Verwendung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schiffchen jedesmal eine merkliche Verschiebung der Grenze nach unten ergibt. Bei dem Meißner Schiff tritt bei  $800^\circ$  keine Verschiebung auf, bei  $715^\circ$  eine kleine Verschiebung nach oben bei vorgeschalteter Kupferspirale.

Stellt man die Abhängigkeit des Grenzverhältnisses von der Temperatur graphisch dar, indem man auf der Ordinate den Logarithmus des Verhältnisses  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ , auf der Abszisse die reziproken Temperaturwerte aufträgt, so zeigt eine durch die von uns ermittelten Punkte gelegte Gerade vollkommene Parallelität mit den entsprechenden Kurven der meisten anderen Beobachter, so WOEHLER und GÜNTHER<sup>1)</sup>, VAN GRONINGEN<sup>2)</sup>, SCHREINER und GRIMNES<sup>3)</sup> und W. BILTZ<sup>4)</sup>. Dagegen weicht die Lage unserer Geraden natürlich wegen unserer niedrigeren  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalte von der der genannten Autoren ab. Andererseits deckt sich unsere Versuchskurve vollkommen mit der von CHAUDRON<sup>5)</sup>.

Aus der Tab. 1 ergeben sich unter Berücksichtigung der Schwankung im Sättigungsgrad des Wasserstoffs, der in unserer früheren Arbeit zu  $96 \pm 1,5\%$  angegeben wurde, folgende Grenzverhältnisse:

Für  $715^\circ$ :  $32,2 \pm 0,5\%$   $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 = 0,475 \pm 0,011$ .

Für  $800^\circ$ :  $36,1 \pm 0,5\%$   $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 = 0,565 \pm 0,012$ .

Unter Zugrundelegung der Gleichung von SIEGEL<sup>6)</sup> für die Spaltung des Wasserdampfes und unter Berücksichtigung eines in

<sup>1)</sup> L. WOEHLER u. R. GÜNTHER, Z. Elektrochem. **29** (1923), 276.

<sup>2)</sup> VAN GRONINGEN, Diss. Delft 1921.

<sup>3)</sup> SCHREINER u. GRIMNES, Z. anorg. u. allg. Chem. **110** (1920), 311.

<sup>4)</sup> W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **163** (1927), 257.

<sup>5)</sup> CHAUDRON, Compt. rend. **159** (1914), 237; Ann. chim. phys. **16** (1921), 221.

<sup>6)</sup> SIEGEL, Z. phys. Chem. **87** (1914), 641.

unserer früheren Abhandlung unterlaufenen kleinen Rechenfehlers folgt:

$$K_{p_{\text{H}_2\text{O}}}^{715^\circ} = 3,99 \cdot 10^{-21}$$

$$K_{p_{\text{H}_2\text{O}}}^{800^\circ} = 4,78 \cdot 10^{-19}.$$

Daraus ergibt sich für den Sauerstoffdruck des reinen FeO, also auch des gesättigten Eisen-Sauerstoffmischkristalls:

$$p_{\text{O}_2}^{715^\circ} = K_{p_{\text{H}_2\text{O}}}^{715^\circ} \cdot \left( \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2} \right)^2 = (0,900 \pm 0,04) \cdot 10^{-21} \text{ at.}$$

$$p_{\text{O}_2}^{800^\circ} = K_{p_{\text{H}_2\text{O}}}^{800^\circ} \cdot \left( \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2} \right)^2 = (1,526 \pm 0,065) \cdot 10^{-19} \text{ at.}$$

#### Abbau von Eisenoxyd und Aufbau von Eisen-Sauerstoffmischkristallen bei 800°

Der Versuchsgang bei diesen Auf- und Abbauversuchen wurde schon in unserer vorhergehenden Arbeit für die Versuche bei 715° beschrieben.

Wie bei 715°, so wurde auch bei 800° eine Kontrolle des durch die Gewichts Differenz ermittelten O<sub>2</sub>-Gehaltes des Präparats durch nachfolgende Behandlung der Probe mit trockenstem H<sub>2</sub> (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) bei 800–850° vorgenommen. Für die Aufbauversuche ergab sich hierbei im Gegensatz zu den entsprechenden Versuchen bei 715° volle Übereinstimmung mit den Versuchsgewichten. Bei den Abbauversuchen zeigte sich eine etwas größere Differenz zwischen dem aus den Versuchsgewichten und dem aus der Gewichtskontrolle erhaltenen O<sub>2</sub>-Werte, nämlich 0,04 bzw. 0,07% für 715° bzw. 800°. Die Erklärung für diese Diskrepanz dürfte darin zu suchen sein, daß bei der langen Dauer solcher Versuche kleine Reste FeO durch das Sintern des Präparats von der Gasatmosphäre abgeschlossen werden und nicht mehr reduziert werden können.

Der Aufbauversuch bei 800° führte ebenso wie die entsprechenden Versuche bei 715° ohne Schwierigkeit zum Gleichgewicht.

Wegen der Reaktionsträgheit des KAHLBAUM'schen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei den bei 715° durchgeführten Abbauversuchen wurde dieses Präparat für den Abbau bei 800° nicht benutzt. Je ein Abbauversuch bei 715° und bei 800° wurde unter Verwendung des in einem früheren Abschnitt erwähnten selbsthergestellten Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ausgeführt. Die größere Reaktionsfähigkeit dieses Präparates geht am besten aus folgender Gegenüberstellung hervor:

Der Sauerstoffgehalt des Eisenoxys (KAHLBAUM) war in einem Versuch bei 715° und 28,0% H<sub>2</sub>O der Gasphase erst in 395 Stunden



auf 1,66%  $O_2$  gesunken, während, wie Tab. 2 veranschaulicht, das  $Fe_2O_3$  eigener Herstellung im gleichen Gasgemisch schon in 125 Stunden bis zu einem  $O_2$ -Gehalt von 1,55% abgebaut war.

Mit diesem Präparat wurde denn auch eine weit bessere Annäherung an den Gleichgewichtszustand erzielt, wiewohl das Gleichgewicht selbst auch hier nicht ganz erreicht werden konnte.

In der nachfolgenden Tab. 2 sind die beiden Abbauprobversuche mit selbsthergestelltem  $Fe_2O_3$  bei 715° und 800° in allen Stufen aufgeführt.

Tabelle 2.

Abbauprobversuche im  $H_2O/H_2$ -Gemisch mit  $Fe_2O_3$  eigener Herstellung.

715°.

Einwage 7,5485 g  $Fe_2O_3$ .

Reaktionsdauer je Stufe in Stunden	Gewichtsänderung in mg	$O_2$ im Bodenkörper in g	in %
28,0% $H_2O$			
7	— 732,4	1,5367	22,5
13	— 248,0	1,2887	19,62
44	— 995,9	0,2928	5,26
19	— 158,1	0,1347	2,49
22	— 34,8	0,0999	1,86
13	— 17,0	0,0829	1,55
20	— 16,7	0,0662	1,24
22	— 13,1	0,0531	0,996
23	— 10,8	0,0423	0,796
21	— 4,6	0,0377	0,708
22	— 5,0	0,0327	0,615
18	— 3,1	0,0296	0,568
19	— 2,0	0,0276	0,520
20	— 5,7	0,0219	0,413
22	— 0,2	0,0217	0,409
21	— 2,8	0,0189	0,357
22	— 1,3	0,0176	0,332
46	— 1,9	0,0157	0,296
21	— 0,2	0,0155	0,292
14,0% $H_2O$			
9	— 3,1	0,0124	0,234
28,0% $H_2O$			
11	+ 0,2 <sup>1)</sup>	0,0126	0,238
21	— 0,1	0,0125	0,236
8	± 0,0	0,0125	0,236
45	— 0,9	0,0116	0,219
24	± 0,0	0,0116	0,219
54	± 0,0	0,0116	0,219
14,0% $H_2O$			
10	— 1,1	0,0105	0,1984
21	— 0,5	0,0100	0,1886

<sup>1)</sup> Zu dieser Zunahme vgl. die Ausführungen unserer ersten Arbeit, S. 243, Fußnote 2.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Reaktionsdauer je Stufe in Stunden	Gewichtsänderung in mg	O <sub>2</sub> im Bodenkörper	
		in g	in ‰
28,0‰ H <sub>2</sub> O			
11	+ 0,3 <sup>1)</sup>	0,0103	0,1940
11	+ 0,5	0,0108	0,2035
18	— 0,7	0,0101	0,190
24	— 0,3	0,0098	0,188

Endwert: 0,188‰ O<sub>2</sub>Gewichtskontrolle: 0,146‰ O<sub>2</sub>

800°

Einwage 5,2821 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.32,5‰ H<sub>2</sub>O.

47	— 808,1	0,7797	17,38
19	— 408,1	0,3716	9,13
14	— 155,1	0,2165	5,52
23	— 95,2	0,1213	3,17
22	— 47,8	0,0735	1,95
22	— 21,0	0,0525	1,40
45	— 40,2	0,0123	0,331
45	— 3,6	0,0087	0,235
46	+ 0,3	0,0090	0,243
24	+ 0,0	0,0090	0,243
21	— 0,4	0,0086	0,232

Endwert: 0,232‰ O<sub>2</sub>Gewichtskontrolle: 0,156‰ O<sub>2</sub>.

Die Tab. 3 bringt zusammenfassend die Ergebnisse sämtlicher, auch der in unserer früheren Arbeit schon mitgeteilten Auf- und Abbauversuche bei 715° und 800°.

Tabelle 3.

Zusammenfassung der Auf- und Abbauversuche.

Vers.-Nr.	Vers.-Temp. in °C	O <sub>2</sub> -Gehalt des Bodenkörpers aus Versuchs- wägungen	aus Gewichts- kontrolle	$\frac{0}{0}$ H <sub>2</sub> O	Reakt. Seite	Ausgangsmaterial K = Kahlbaum EH = Eigene Herst.
Nicht bis zur Erreichung des Gleichgewichts durchgeführte Versuche.						
16	715	0,23—0,33	—	30,5	R	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (K)
17	715	0,805	—	30,0	R	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (K)
20	715	0,604	—	28,0	R	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (K)
21	715	0,316	—	30,0	R	FeO <sub>x</sub> (3,70% O <sub>2</sub> ) (K)

<sup>1)</sup> Vgl. Fußnote 1, S. 317.

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Vers.-Nr.	Vers.-Temp. in °C	O <sub>2</sub> -Gehalt des aus Versuchswägungen	Bodenkörpers aus Gewichtskontrolle	% H <sub>2</sub> O	Reakt. Seite	Ausgangsmaterial K = Kahlbaum EH = Eigene Herst.
Beendete Versuche.						
14	715	0,10 — 0,16 <sup>1)</sup>	—	30,5	O	Fe (K)
19	715	0,045 — 0,054	—	27,7	O	Fe (K)
	715	0,078 — 0,086	0,066 — 0,074	27,7	R	FeO <sub>x</sub> (1,41% O <sub>2</sub> ) (K)
22	720	0,086 — 0,095	—	30,0	O	Fe (K)
	715	0,098	—	30,0	O	Fe (K)
23	715	0,083	0,0648 (0,0894) <sup>2)</sup>	28,0	O	Fe (K)
24	715	0,188 <sup>3)</sup>	0,146	28,0	R	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (EH)
25	800	0,0789 <sup>3)</sup>	0,0865	33,0	O	Fe (K)
26	800	0,232	0,156	32,5	R	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (EH)

Nach der vorstehenden Tabelle ergibt sich aus den Aufbauversuchen bei 715° und 800° für die Löslichkeit des Sauerstoffs im festen Eisen im wesentlichen der gleiche Wert von nicht mehr als etwa 0,10%. Da die Abbauversuche für beide Temperaturen offensichtlich schon vor Erreichung des

Gleichgewichtszustandes zum Stillstand kommen, ist der aus ihnen erhaltene Wert sicherlich um einige Hundertstel Prozent zu hoch. Um eine größere Sicherheit des aus den Auf- und Abbauversuchen erhaltenen Löslichkeitswertes zu erreichen, wurde in der gleichen Weise wie für 715° auch für 800° eine Messung der Sauerstoffdrucke der Eisen-Sauerstoffmischkristalle durchgeführt. Fig. 1 bringt in graphischer Darstellung die Ergebnisse dieser Versuche.

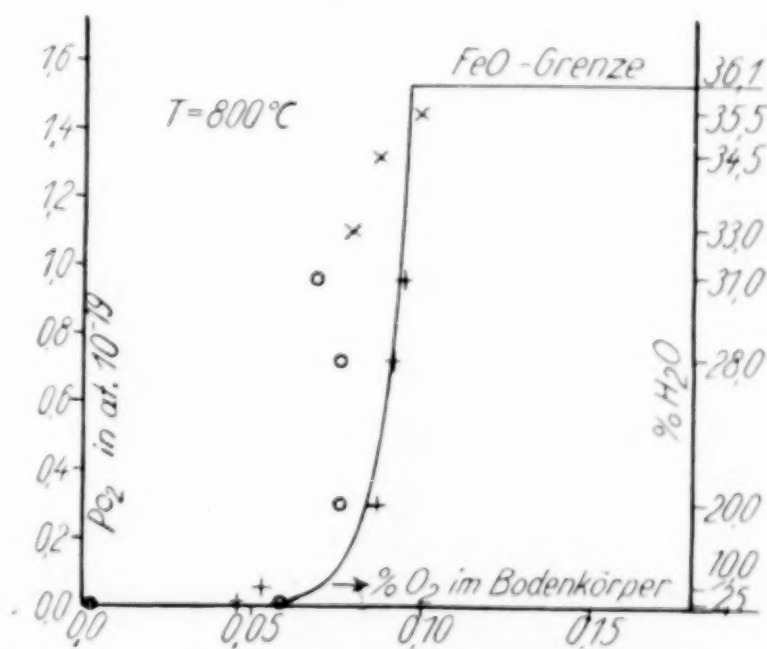


Fig. 1.

- o Abbau
- × Aufbau im Meißner Schiff
- + Aufbau im Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schiff.

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu die Ausführungen in unserer 1. Abhandlung (l. c., S. 245, Fußnote 2).

<sup>2)</sup> Der in der Klammer stehende O<sub>2</sub>-Gehalt wurde durch Reduktion bei 800° erhalten.

<sup>3)</sup> Bezüglich der Differenz zwischen den Spalten 3 und 4 vgl. die Ausführungen auf S. 316.



Aus den Sauerstoffdruckkurven (für 715° vgl. Abhandlung 1<sup>1)</sup> für 800° vgl. vorstehende Fig. 1) ergibt sich durch Extrapolation auf die FeO-Grenze für 800° die Löslichkeit des Sauerstoffs im festen Eisen zu  $0,095 \pm 0,010\%$ . Für 715° war auf die gleiche Weise  $0,11 \pm 0,015\%$  erhalten worden. Für beide Temperaturen werden also innerhalb der Fehlergrenze im wesentlichen die gleichen Werte festgestellt. Wegen der Fehlergrenze gestattet der Unterschied in den beiden Löslichkeitswerten keinen Schluß auf einen etwaigen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit.

R. SCHENCK<sup>2)</sup> schließt aus seinen letzten Versuchen auf eine Löslichkeit des Sauerstoffs im festen Eisen von  $0,4\%$ , bei 800° und vermutet für 700° eine solche von etwa  $0,8\%$ . In unserer vorhergehenden Arbeit ist bereits ausgeführt worden, daß diese Werte zu hoch sind. Die Gründe für die Unterschiede zwischen unseren Werten und den von SCHENCK angegebenen sind dort eingehend erörtert. Jedenfalls ergibt sich die Unhaltbarkeit des hohen SCHENCK'schen Löslichkeitswertes klar aus der Tatsache, daß es gelang,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit sehr feuchtem Wasserstoff bis zu  $0,15\%$  zu reduzieren.

#### Zusammenfassung

1. Aus Aufbauversuchen und Messungen der Sauerstoffdrucke der Eisen-Sauerstoffmischkristalle mit  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ -Gemischen wurde die Löslichkeit des Sauerstoffs im festen Eisen für 800° zu  $0,095 \pm 0,010\%$  festgestellt. Für 715° ergab sich früher  $0,11 \pm 0,015\%$ , also innerhalb der Fehlergrenze der gleiche Wert. Der geringe Unterschied zwischen den beiden Werten gestattet keinen Schluß auf einen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit.

2. Durch Abbauversuche mit käuflichem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  im gleichen Gasgemisch werden diese Werte infolge zu großer Reaktionsträgheit der Präparate nicht erreicht; mit einem durch vorsichtige Oxydation von Elektrolyteisen im Sauerstoff selbsthergestellten  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , das sich als reaktionsfähiger als käufliche Präparate erweist, wird jedoch weitgehende Annäherung an diese Werte erzielt. Dieses  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  konnte in  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ -Gemischen bei 715° mit  $28,0\%$   $\text{H}_2\text{O}$  bis zu  $0,146\%$ , bei 800° mit  $32,5\%$   $\text{H}_2\text{O}$  bis zu  $0,156\%$   $\text{O}_2$  reduziert werden.

<sup>1)</sup> I. c., S. 246.

<sup>2)</sup> R. SCHENCK, TH. DINGMANN, P. H. KIRSCHT u. H. WESSELKOCK, Z. anorg. u. allg. Chem. **182** (1929), 97.

*Aachen, Technische Hochschule, Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie, 26. März 1930.*

Bei der Redaktion eingegangen am 27. März 1930.